



Université
de Toulouse

THÈSE

**En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

Haroun SEBEL

le : jeudi 23 mai 2013

Titre :

Etude des interactions de polluants minéraux et organiques avec des matrices
phosphocalciques

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

RAPSODEE

Directeur(s) de Thèse :

M. Ange NZIHOU, Professeur, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Albi

M. Patrick SHARROCK, Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse

Rapporteurs :

M. Hassane OUDADESSE, Professeur, Université de Rennes 1, Rennes

M. Hamed EL FEKI, Professeur, Faculté des Sciences de Sfax, Tunisie

Membre(s) du jury :

M. Jean-Michel BOULER, Professeur, Université de Nantes, Nantes, Président du Jury

M. Doan PHAM MINH, Chargé de Recherche, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Albi

M. Hassane OUDADESSE, Professeur, Université de Rennes 1, Rennes

M. Hamed ELFEKI, Professeur, Faculté des Sciences de Sfax, Tunisie

M. Ange NZIHOU, Professeur, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Albi

M. Patrick SHARROCK, Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse

Tables des matières

Introduction générale	17
A. Revue bibliographique	23
I. Les phosphates de calcium.....	25
1) Généralités sur les ortho-phosphates de calcium.....	25
2) Phosphates de calcium apatitiques	27
a) Origine et utilisation des apatites	28
b) Propriétés de l'apatite.....	29
c) Apatites non stœchiométriques.....	32
d) Maturation en phase aqueuse.....	33
3) Propriétés de l'hydroxyapatite phosphocalcique (Ca-HA).....	34
a) Spectroscopie infrarouge	35
b) Diffraction des rayons X	36
c) Solubilité	37
d) Surface de l'hydroxyapatite.....	38
e) Comportement thermique.....	40
4) Méthodes de synthèse de Ca-HA	41
5) Carbonates de calcium (CaCO_3).....	43
II. Fixation de polluants par des Ca-HA.....	45
1) Fixation des ions métalliques par des Ca-HA	45
a) Généralités.....	45
b) Interaction mono-constituant.....	46
c) Interaction multi-constituant	55
d) Interaction ML-MO	55
2) Fixation de molécules organiques par des Ca-HA	57
a) Ca-HA/Phénol	57

b) Ca-HA/Matière Organique	60
c) Ca-HA/MO biologiques	61
d) Ca-HA/Catéchol	62
e) Conclusions	64
III. Sorption aux interfaces solide-liquide.....	65
1) Enjeu de l'étude des processus de sorption	65
2) Processus de sorption	66
a) Définitions et généralités.....	66
b) Equilibres de sorption.....	67
3) Différents mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide	69
a) Echange d'ions	70
b) Complexation de surface	70
c) Précipitation.....	71
d) Diffusion dans la phase solide.....	72
4) Transfert de matière et cinétique de sorption	72
a) Modèles de cinétiques chimiques.....	73
b) Mécanismes de transport de matière	74
B. Techniques et méthodes expérimentales.....	81
I. Préparation des matrices Ca-HA.....	83
1) Matières premières	83
2) Synthèse des matrices Ca-HA	84
II. Protocoles expérimentaux de sorption	86
1) Sorption du zinc.....	86
a) Isotherme de fixation.....	86
b) Cinétique de sorption.....	87
2) Désorption du zinc.....	88
3) Lixiviation du zinc.....	88

4) Sorption du catéchol	89
III. Méthodes d'analyses et de caractérisations	90
1) Phase liquide.....	90
a) Analyse élémentaire, ICP-AES	90
b) Carbone Organique Total, COT liquide	90
c) Chromatographie liquide haute performance (CLHP)	92
2) Phase solide	93
a) Propriétés texturales	93
b) Analyses chimiques globales.....	95
c) Analyses chimiques de surface.....	97
d) Analyses thermiques.....	99
C. Résultats et discussions.....	101
I. Caractérisation des matrices Ca-HA	103
1) Synthèse des matrices Ca-HA	104
a) Identification des intermédiaires réactionnels	104
b) Taux de conversion des réactifs	107
2) Etude physico-chimique des matrices Ca-HA.....	109
a) Composition, structure et morphologie	109
b) Caractéristiques physiques des matrices Ca-HA	119
c) Analyses thermo-mécaniques.....	125
d) Propriétés de surface	127
3) Conclusions	130
II. Etude de la réactivité du gel et de la poudre de Ca-HA sur la sorption du zinc	132
1) Choix du zinc.....	132
2) Poudre phosphocalcique.....	134
a) Isotherme de fixation.....	134
b) Cinétique des interactions chimiques	137

c) Désorption	144
d) Caractérisation des poudres dopées.....	145
e) Discussion	159
f) Conclusions	163
2) Gel phosphocalcique	164
a) Isotherme de fixation.....	164
b) Cinétique des interactions chimiques	166
c) Désorption	171
d) Caractérisation des poudres dopées.....	172
e) Discussion	180
f) Conclusions	182
3) Discussion générale.....	183
III. Etude environnementale.....	185
1) Capacité de neutralisation acido-basique	187
a) Poudre Ca-HA-P-Zn.....	188
b) Poudre Ca-HA-G-Zn	189
2) Disponibilité des polluants en fonction du pH	189
a) Poudre Ca-HA-P-Zn.....	190
b) Poudre Ca-HA-G-Zn	193
3) Conclusions	196
IV. Etude des interactions du catéchol avec des poudres phosphocalciques	198
1) Choix du catéchol.....	198
2) Présentation des sorbants poudres.....	199
a) Poudre Ca-HA-P-80	200
b) Propriétés chimiques et de surfaces des sorbants	204
d) Caractérisation physiques des solides	205
3) Résultats de sorption du catéchol	207

a) Effet de la concentration initiale.....	208
b) Influence de la quantité de sorbant.....	213
c) Essais à blanc.....	216
d) Discussion	218
4) Conclusions	221
Conclusions et perspectives	223
Références bibliographiques	229
Production scientifique	245

Nomenclature

ATG	:	Analyse ThermoGravimétrique
BET	:	méthode de Brunauer-Emmett-Teller
BJH	:	méthode de Barrett-Joyner-Halenda
BPR	:	Barrière Perméable Réactive
CA	:	Charbon Activé
CaPs	:	Phosphates de calcium
CCN	:	Carbonate de Calcium Naturel
CCP	:	Carbonate de Calcium Précipité
CI	:	Carbone Inorganique
CLHP	:	Chromatographie Liquide Haute Performance
CNAB	:	Capacité de Neutralisation Acido-Basique
COT	:	Carbone Organique Total
CT	:	Carbone Total
DCE	:	Directive Cadre sur l'Eau
DRX	:	Diffraction des Rayons X
DSC	:	Differential Scanning Calorimetry
DTG	:	Dérivée des courbes d'analyse Thermogravimétrique
EDS	:	Energy Dispersive Spectrometry
EXAFS	:	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
ICP-AES	:	Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry
IRTF	:	Infrarouge à transformée de Fourier
IUPAC	:	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	:	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEB	:	Microscopie Electronique à Balayage

MET	:	Microscopie Electronique à Transmission
ML	:	Métaux Lourds
MO	:	Matière Organique
MOD	:	Matière Organique Dissoute
MON	:	Matière Organique Naturelle
PIXE	:	Proton Induced X-Ray Emission
PZC	:	Point of Zero Charge
RMN	:	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE	:	Résonance Paramagnétique Electronique
Sp	:	Surface Spécifique
STEP	:	STation d'EPuration des eaux usées
TG	:	ThermoGravimétrie
TMA	:	ThermoMechanical Analysis
XPS	:	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRF	:	X-Ray Fluorescence

Liste des figures

Figure 1 : Diagramme de distribution des espèces d'ortho-phosphates en fonction du pH.	26
Figure 2 : Répartition des réserves de phosphate naturel (2009).....	28
Figure 3: Maille cristalline de l'hydroxyapatite selon les plans (001) et (010).	30
Figure 4 : Modifications chimiques au cours de la maturation [BAN05].	34
Figure 5 : Spectre IRTF d'une hydroxyapatite stœchiométrique et cristalline.	35
Figure 6 : Diffractogramme d'une hydroxyapatite.	37
Figure 7 : Isothermes de solubilité de différents phosphates de calcium à 37°C et produits de solubilité K _s [ELL94].	37
Figure 8 : Sites réactifs de surface d'une Ca-HA.	39
Figure 9 : Vue d'ensemble des sites réactifs de surface d'une Ca-HA [BEN07].	40
Figure 10 : Evolution du pH d'une solution de phénol à différentes concentrations en contact avec des matrices apatitiques (PHAp = Ca-HA poreuse ; HAp = Ca-HA cristalline ; FAP = Ca-HA fluorée [BAH09].	58
Figure 11 : Effet des ions Ca ²⁺ et Zn ²⁺ sur l'auto-oxydation du catéchol [LEB07].	64
Figure 12 : Représentation des différents types d'isothermes de sorption [GIL74].	68
Figure 13 : Schématisation de l'interface oxyde/solution et des phénomènes de complexation de surface pour un métal hydraté (Me = Métal).	71
Figure 14 : Schéma d'une particule de sorbant à double porosité [RUT84].	76
Figure 15 : schéma représentant la diffusion moléculaire [KRI93].	77
Figure 16 : schéma représentant la diffusion de Knudsen [KRI93].	78
Figure 17 : schéma représentant la diffusion de surface [KRI93].	79
Figure 18 : Représentation schématique des deux modes de synthèse et photo du réacteur batch de 1 L. ...	85
Figure 19 : photo turbine de Rushton.	87
Figure 20: Photos du réacteur et hélice.	89
Figure 21 : Schéma de principe du TOC liquide.	91
Figure 22: Interaction faisceau d'électrons-matière et notion de poire de diffusion.	95
Figure 23: Diagramme de conservation de l'énergie.....	98
Figure 24 : Illustration de l'appareil SDT Q600 (TA Instruments).	100
Figure 25 : Evolution du pH durant les 60 premières minutes de réaction de synthèse.	104
Figure 26 : (a) Courbes thermogravimétriques (TG) et (b) DSC du carbonate de calcium pur (CaCO ₃) et des poudres Ca-HA à 2 h, 24 h et 48 h de synthèse à température ambiante.	106

Figure 27 : Dérivées des courbes thermogravimétriques (DTG) du carbonate de calcium pur (CaCO_3) et des poudres Ca-HA à 2 h, 24 h et 48 h de synthèse.....	106
Figure 28 : Diffractogrammes des échantillons phosphocalciques à 2, 24 et 48 h de réaction, séchés à 105°C . CaCO_3 (O), DCPD (Δ), MCPM (\square), Ca-HA (\blacklozenge), OCP (\blacksquare).....	110
Figure 29 : Diffractogramme aux bas angles de la matrice phosphocalcique à 48 h de réaction. CaCO_3 (O), Ca-HA (\blacklozenge), OCP (\blacksquare).	111
Figure 30 : Diffractogrammes des échantillons phosphocalciques à 2, 24 et 48 h de réaction, calcinés à 1000°C [AFN08]. Ca-HA (\blacklozenge), CaO (O), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (\blacklozenge).....	111
Figure 31 : Spectres infrarouges du CaCO_3 initial et des échantillons Ca-HA à 2 et 48 h de réaction séchés à 105°C	112
Figure 32 : Spectres infrarouges des échantillons Ca-HA à 2 et 48 h de réaction calcinés à 1000°C [AFN08].	113
Figure 33 : Particules de CaCO_3 pur précipité.	115
Figure 34 : Clichés MEB d'un échantillon de Ca-HA à 48 h de réaction (a) morphologie générale (b) (c) morphologie détaillée (d) (e) microstructure/état de surface.....	115
Figure 35 : Spectre XPS de Ca-HA à 48 h de réaction.....	117
Figure 36 : Analyse XPS de Ca-HA – Déconvolution du pic $\text{Ca}2p$	118
Figure 37 : Distribution granulométrique en volume du CCP ; taille des particules en échelle logarithmique.	119
Figure 38 : Distribution granulométrique en volume des poudres Ca-HA à 2, 24 et 48h et à 48 h sous forme de gel (48 h gel)) ; taille des particules en échelle logarithmique.	120
Figure 39 : (a) Isotherme d'adsorption-désorption de Ca-HA_FL et (b) distribution en volume des pores calculée par la méthode BJH (résultats sur la désorption).....	122
Figure 40 : (a) Isotherme d'adsorption-désorption de Ca-HA_F et (b) distribution en volume des pores calculée par la méthode BJH (résultats sur la désorption).....	122
Figure 41 : Evolution de la densité et de la porosité en fonction de la montée en température pour la poudre Ca-HA.	127
Figure 42 : Evolution du pH sur 48 h durant l'équilibre de dissolution de Ca-HA.....	128
Figure 43 : pH initial en fonction du pH final d'une solution de KNO_3 0,01 M après mise à l'équilibre avec Ca-HA.	130
Figure 44: Prédiction de la spéciation du zinc dissous dans la Seine à différentes périodes de prélèvement [GEL10].	133
Figure 45: Isothermes de sorption de Ca-HA-P pour 4 concentrations initiales en zinc (100, 500, 1000 et 2000 mg/L) – Ajustement des modèles de Langmuir et Freundlich.	135
Figure 46 : Effet du dosage en Ca-HA sur la sorption du zinc aux conditions suivantes : $C_0 = 100$ ppm ; $\text{pH}_{\text{initial}} = 5,5$; temps de contact = 24 h.	137
Figure 47 : Cinétique de sorption des ions Zn^{2+} pour différentes concentrations initiales par Ca-HA-P....	138
Figure 48 : Evolution du rapport adimensionnel C/C_0 au cours des 10 premières minutes de sorption avec Ca-HA-P.....	138

Figure 49 : Evolution de la concentration en Zn, Ca, P et K en solution et du pH, au cours de l'étude cinétique avec Ca-HA-P pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm.	139
Figure 50 : Evolution de la concentration molaire en zinc sorbé et en calcium relargué au cours de l'étude cinétique avec Ca-HA-P pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm (soit 22,9 mmol/L).	140
Figure 51 : linéarisation des points expérimentaux obtenus avec Ca-HA-P pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm – (a) modèle du pseudo-second ordre (b) modèle du pseudo-premier ordre.	141
Figure 52 : Courbes de Morris et Webber pour la sorption de zinc à une concentration initiale de 1500 ppm avec Ca-HA-P.	142
Figure 53 : Influence de la vitesse d'agitation au cours de la première heure de sorption par Ca-HA pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm.	142
Figure 54 : Evolution de la quantité de zinc désorbée en fonction de la concentration en calcium à l'équilibre de 24 h pour la matrice Ca-HA-P-Zn.	145
Figure 55 : Diffractogrammes des échantillons phosphocalciques avant (Ca-HA-P) et après sorption de zinc (Ca-HA-P-Zn), séchés à 105°C. CaCO ₃ (O), Ca-HA (◆).	146
Figure 56 : Diffractogrammes des échantillons phosphocalciques avant (Ca-HA-P) et après sorption de zinc (Ca-HA-P-Zn), calcinés à 1000°C. Ca-HA (◆), ZnO (□), CaO (O), Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O (■).	147
Figure 57 : Spectres infrarouges des échantillons Ca-HA-P et Ca-HA-P-Zn séchés à 105°C.	147
Figure 58 : Spectres infrarouges des échantillons Ca-HA-P et Ca-HA-P-Zn calcinés à 1000°C.	148
Figure 59 : Clichés MEB d'un échantillon de Ca-HA-P-Zn après séchage à 105°C (a) morphologie générale (b) (c) grosses particules (d) (e) petite particule.	149
Figure 60 : Cartographie du calcium (en bleu), phosphore (en violet), oxygène (en jaune) et zinc (en vert) réalisée par EDS sur l'échantillon Ca-HA-P-Zn.	151
Figure 61 : Spectre XPS de Ca-HA-P-Zn.	152
Figure 62 : pH initial en fonction du pH final d'une solution de KNO ₃ 0,01 M après mise à l'équilibre avec Ca-HA-P ou Ca-HA-P-Zn.	154
Figure 63 : (a) Courbes thermogravimétriques (TG) et (b) Dérivées des courbes thermogravimétriques (DTG) des solides récupérés après la sorption de zinc avec Ca-HA-P.	155
Figure 64 : Evolution de la densité et de la porosité en fonction de la montée en température (a) ou du temps (b) pour la poudre Ca-HA-P-Zn.	156
Figure 65 : Suivi de la distribution granulométrique en volume au cours d'une expérience de sorption à 1500 ppm de zinc avec Ca-HA-P ; taille des particules en échelle logarithmique.	157
Figure 66 : Evolution du pH au cours des 5 premières minutes de l'étude cinétique pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm avec Ca-HA-P.	160
Figure 67 : Evolution de la concentration de Ca, P et K en solution au cours de la mise à l'équilibre de dissolution de la Ca-HA-P pendant 24 h – [Ca-HA-P] = 8 g/L.	161
Figure 68: Quantité de zinc sorbée en fonction de la quantité de calcium relarguée après 5 minutes de sorption avec Ca-HA-P.	162
Figure 69 : Isothermes de sorption pour 3 temps de synthèse de Ca-HA-G : 2 h (Ca-HA, 2 h), 24 h (Ca-HA, 24 h) et 48 h (Ca-HA, 48 h) – Ajustement des modèles de Langmuir et Freundlich.	165

Figure 70 : Cinétique de sorption des ions Zn^{2+} pour différentes concentrations initiales par Ca-HA-G et zoom sur les 5 premières minutes.	166
Figure 71 : Evolution du rapport adimensionnel C/C_0 au cours des 10 premières minutes de sorption avec Ca-HA-G.	167
Figure 72 : Evolution de la concentration en Zn, Ca, P et K en solution et du pH, au cours de l'étude cinétique avec Ca-HA-G pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm.	168
Figure 73 : Evolution de la concentration molaire en zinc sorbé et en calcium relargué au cours de l'étude cinétique avec Ca-HA-G pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm (soit 22,9 mmol/L).	169
Figure 74 : Linéarisation des points expérimentaux obtenus avec Ca-HA-G pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm – (a) modèle du pseudo-second ordre (b) modèle du pseudo-premier ordre.	170
Figure 75 : Courbes de Morris et Webber pour la sorption de zinc à une concentration initiale de 1500 ppm avec Ca-HA-G.	170
Figure 76 : Evolution de la quantité de zinc désorbée en fonction de la concentration en calcium à l'équilibre de 24 h pour la matrice Ca-HA-G-Zn.	172
Figure 77 : Diffractogrammes des échantillons phosphocalciques avant (Ca-HA-P) et après sorption de zinc (Ca-HA-G-Zn), séchés à 105°C. $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (■), $CaCO_3$ (O), Ca-HA (◆), DCPD (Δ).	173
Figure 78 : Diffractogrammes des échantillons phosphocalciques avant (Ca-HA-P) et après sorption de zinc (Ca-HA-G-Zn), calcinés à 1000°C. Ca-HA (◆), ZnO (□), CaO (O), $Ca_3(PO_4)_2$ et/ou $Ca_9HPO_4(PO_4)_5(OH)$ (Δ).	174
Figure 79 : Spectres infrarouges des échantillons Ca-HA-P et Ca-HA-G-Zn séchés à 105°C.	174
Figure 80 : Spectres infrarouges des échantillons Ca-HA-P et Ca-HA-G-Zn calcinés à 1000°C.	175
Figure 81 : Photos MEB d'un échantillon de Ca-HA-G-Zn (a) morphologie générale (b) (c) morphologie détaillée (d) coupe au scalpel.	176
Figure 82 : Clichés MEB de l'enrobage contenant des particules de Ca-HA-G-Zn.	177
Figure 83 : Cartographie du calcium (a), phosphore (b), oxygène (c) et zinc (d) réalisée par EDS sur l'échantillon Ca-HA-G-Zn.	177
Figure 84 : (a) Courbes thermogravimétriques (TG) et (b) Dérivées des courbes thermogravimétriques (DTG) des solides récupérés après la sorption de zinc avec Ca-HA-G.	178
Figure 85 : Suivi de la distribution granulométrique en volume au cours d'une expérience de sorption à 1500 ppm de zinc avec Ca-HA-G ; taille des particules en échelle logarithmique.	179
Figure 86 : Evolution du pH au cours des 5 premières minutes de l'étude cinétique pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm avec Ca-HA-G.	180
Figure 87 : Evolution de la concentration de Ca, P et K en solution au cours de la mise à l'équilibre de dissolution de la Ca-HA-G pendant 24 h – $[Ca-HA-G] = 10$ g/L.	181
Figure 88 : Quantité de zinc sorbée et de calcium relarguée après 1 minute de sorption avec Ca-HA-G.	182
Figure 89 : Comparaison des isothermes obtenues pour Ca-HA-G (Gel) et Ca-HA-P (Poudre) sur une même gamme de concentration de zinc en solution à l'équilibre de 24 h.	183
Figure 90 : Comportement à la lixiviation d'un cation en fonction du pH assimilé à un environnement spécifique [VAN04].	185

Figure 91 : Typologie de comportement lors de la solubilisation des espèces chimiques en fonction du pH [MOL09].	186
Figure 92 : Simulation par le logiciel Phreeqc du relargage en calcium pour différentes phases minérales en fonction du pH – Ca-HA (Hydroxylapatite), CaCO_3 (Calcite), Ca(OH)_2 (Portlandite).	186
Figure 93 : Simulation par le logiciel Phreeqc du relargage en zinc pour différentes phases minérales en fonction du pH – Hopeite ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$), Zincite (ZnO), Smithsonite (ZnCO_3), Hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$), Hydroxyde de zinc (Zn(OH)_2).	187
Figure 94 : Courbes de neutralisation acido-basique de la matrice Ca-HA-P-Zn traitée à différentes températures.	188
Figure 95 : Courbes de neutralisation acido-basique de la matrice Ca-HA-G-Zn traitée à différentes températures.	189
Figure 96 : Relargage du calcium en fonction du pH pour la matrice Ca-HA-P-Zn traitée à différentes températures – pH d'équilibre (Pointillés verticaux) – Contenu total (Pointillés horizontaux).	190
Figure 97 : Relargage du phosphore en fonction du pH pour la matrice Ca-HA-P-Zn traitée à différentes températures – pH d'équilibre (Pointillés verticaux) – Contenu total (Pointillés horizontaux).	191
Figure 98 : Relargage du zinc en fonction du pH pour la matrice Ca-HA-P-Zn traitée à différentes températures – pH d'équilibre (Pointillés verticaux) – Contenu total (Pointillés horizontaux).	192
Figure 99 : Diagramme de spéciation du zinc (II) en fonction du pH [SHE07].	192
Figure 100 : Evolution du pourcentage de zinc lixivié par rapport au contenu total, en fonction du pH pour la matrice Ca-HA-P-Zn traitée à différentes températures.	193
Figure 101 : Relargage du calcium en fonction du pH pour la matrice Ca-HA-G-Zn traitée à différentes températures – pH d'équilibre (Pointillés verticaux) – Contenu total (Pointillés horizontaux).	194
Figure 102 : Relargage du phosphore en fonction du pH pour la matrice Ca-HA-G-Zn traitée à différentes températures – pH d'équilibre (Pointillés verticaux) – Contenu total (Pointillés horizontaux).	195
Figure 103 : Relargage du zinc en fonction du pH pour la matrice Ca-HA-G-Zn traitée à différentes températures – pH d'équilibre (Pointillés verticaux) – Contenu total (Pointillés horizontaux).	195
Figure 104 : Evolution du pourcentage de zinc lixivié par rapport au contenu total, en fonction du pH pour la matrice Ca-HA-G-Zn calcinées/séchées à différentes températures.	196
Figure 105 : Interaction des métaux dans un environnement salicylique [GOS01].	199
Figure 106 : Interaction des métaux dans un environnement catéchol [GOS01].	199
Figure 107 : Diffractogramme de la matrice phosphocalcique Ca-HA-P-80 à 48 h de réaction. Ca-HA (◆), OCP (■), CaCO_3 (○).	200
Figure 108 : Spectres infrarouges de Ca-HA-P-80 séchée à 105°C et calcinée à 1000°C.	201
Figure 109 : (a) Courbe thermogravimétrique (TG) et (b) Dérivée de la courbe thermogravimétrique (DTG) du solide Ca-HA-P-80.	202
Figure 110 : Clichés MEB d'un échantillon de Ca-HA-P-80 - morphologie générale.	203
Figure 111 : Clichés MEB d'un échantillon de Ca-HA-P-80 avec analyses EDS.	203
Figure 112 : Clichés MEB d'un échantillon de Ca-HA-P-80 – microstructure/état de surface.	204

Figure 113 : Evolution du pH initial en fonction du pH final d'une solution de KNO_3 après mise à l'équilibre avec Ca-HA-P, Ca-HA-80°C, Ca-HA-P-Zn ou CaCO_3 .	205
Figure 114 : Distribution granulométrique en volume de la poudre Ca-HA-P-80 ; taille des particules en échelle logarithmique.	206
Figure 115 : Résultats sur la sorption du catéchol – $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 1000 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 5 \text{ g/L}$.	208
Figure 116 : Evolution du pH au cours de la sorption du catéchol - $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 1000 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 5 \text{ g/L}$.	209
Figure 117 : Résultats sur la sorption du catéchol – $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 100 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 5 \text{ g/L}$.	210
Figure 118 : Evolution du pH au cours de la sorption du catéchol - $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 100 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 5 \text{ g/L}$.	210
Figure 119 : Photos des solides récupérés après contact avec une solution de catéchol.	211
Figure 120 : Mécanisme réactionnel de l'ozonation du phénol en présence de Ca^{2+} [HSU07].	212
Figure 121 : Analyse élémentaire du filtrat (0,45 μm) à 2 h de réaction - $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 100 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 5 \text{ g/L}$.	213
Figure 122 : Résultats sur la sorption du catéchol – $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 100 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 0,5 \text{ g/L}$.	214
Figure 123 : Evolution du pH au cours de la sorption du catéchol - $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 100 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 0,5 \text{ g/L}$.	214
Figure 124 : Résultats sur la sorption du catéchol – $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 100 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 0,1 \text{ g/L}$.	215
Figure 125 : Evolution du pH au cours de la sorption du catéchol - $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 100 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 0,1 \text{ g/L}$.	215
Figure 126 : Analyse élémentaire du filtrat (0,45 μm) à 2 h de réaction - $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 100 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 0,1 \text{ g/L}$.	216
Figure 127 : Résultats sur la sorption du catéchol – $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 100 \text{ ppm}$, Tampon TRIS- HNO_3 ($\text{pH} = 8,5 \pm 0,1$).	217
Figure 128 : Diagramme de spéciation du catéchol en fonction du pH (IUPAC Database).	219
Figure 129 : Comparaison de la concentration en calcium (a) et en zinc (b) soluble présent à 2 h de réaction pour deux doses de sorbants - $[\text{Sorbant}] = 0,1$ et 5 g/L , $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 100 \text{ ppm}$.	220
Figure 130 : schéma d'une liaison de complexation Métal-Catecholate.	220

Listes des tableaux

Tableau 1 : Ortho-phosphates de calcium en fonction du rapport atomique Ca/P.	27
Tableau 2 : Exemples de substitutions dans le réseau apatitique (\square = lacune).	31
Tableau 3 : Positions et intensités des bandes infrarouges de Ca-HA.	36
Tableau 4 : Produit de solubilité K_s pour différentes températures.	38
Tableau 5 : Point de charge nulle de différentes matrices minérales.	40
Tableau 6 : Sources de calcium et phosphore utilisées pour les méthodes de synthèse par précipitation.	43
Tableau 7 : Principales caractéristiques de la calcite et de l'aragonite.	44
Tableau 8 : Capacité de sorption de différentes matrices Ca-HA (Ca-HA = matrice synthétique ; Ca-HA-r = matrice issue de déchets à recycler ; MP = Minéral Phosphate ; MPA = Minéral Phosphate Activé).	52
Tableau 9 : Ordre de grandeur de la diffusivité.	75
Tableau 10 : Temps de rétention des composés aromatiques et des acides carboxyliques.	92
Tableau 11 : Gradients de concentration de l'acétonitrile dans l'éluant.	93
Tableau 12 : Taux de carbonate restant dans les produits solides et estimation du taux de conversion de carbonate de calcium en fonction du temps de réaction.	108
Tableau 13 : Analyse élémentaire du calcium et phosphore soluble en phase liquide.	108
Tableau 14 : Composition élémentaire de Ca-HA à 48 h de réaction.	114
Tableau 15 : Semi-quantification élémentaire de Ca-HA par analyse EDS.	116
Tableau 16 : Semi-quantification élémentaire de Ca-HA.	117
Tableau 17 : Comparaison des rapports atomiques calculés par XPS, EDS et ICP-AES pour Ca-HA.	118
Tableau 18 : Pourcentage d'humidité résiduelle des échantillons gel à 2, 24 et 48h de réaction, obtenu par un traitement thermique à 105°C.	119
Tableau 19 : Valeurs des diamètres caractéristiques des différentes poudres.	120
Tableau 20 : Surface spécifique des poudres Ca-HA à 2, 24 et 48 h de réaction.	121
Tableau 21 : Surface spécifique des poudres Ca-HA à 48 h de réaction.	121
Tableau 22 : Résultats sur la porosité (méthode BJH) et la surface spécifique (méthode BJH et BET) sur les échantillons Ca-HA_FL et Ca-HA_F.	123
Tableau 23 : Masse volumique vraie (ρ_{vraie}) des différentes poudres.	124
Tableau 24 : Estimation du produit de solubilité de Ca-HA en solution aqueuse.	129
Tableau 25 : Gammes (minimum - maximum) des concentrations en métaux (fraction brute en $\mu\text{g/L}$) dans les eaux résiduaires brutes et traitées issues d'une base de données [POM09].	133
Tableau 26 : Paramètres des modèles d'isotherme de sorption pour Ca-HA-P.	135

Tableau 27 : Constantes et coefficients de corrélation du modèle du pseudo-second ordre pour Ca-HA-P.	143
Tableau 28 : Résultats des essais de désorption avec Ca-HA-P-Zn.	144
Tableau 29 : Composition élémentaire de Ca-HA-P-Zn.	148
Tableau 30 : Semi-quantification élémentaire de Ca-HA-P-Zn par analyse EDS.	150
Tableau 31 : Semi-quantification élémentaire de Ca-HA-P-Zn.	152
Tableau 32 : comparaison des rapports atomiques calculés par XPS, EDS et ICP-AES pour Ca-HA-P-Zn.	153
Tableau 33 : Estimation du produit de solubilité de Ca-HA-P-Zn en solution aqueuse.	154
Tableau 34 : Diamètres caractéristiques au cours de la sorption de zinc avec Ca-HA-P.	158
Tableau 35 : Résultats sur la porosité (méthode BJH) et la surface spécifique (méthode BJH et BET) sur les échantillons Ca-HA dopées au zinc pour des concentrations initiales de 1500, 500 et 100 ppm.	158
Tableau 36 : Masse volumique vraie (ρ_{vraie}) des poudres Ca-HA-P-Zn dopées au zinc à différentes concentrations initiales.	159
Tableau 37 : Paramètres des modèles d'isotherme de sorption pour Ca-HA-G.	165
Tableau 38 : Constantes et coefficients de corrélation du modèle du pseudo-second ordre pour Ca-HA-G.	171
Tableau 39 : Résultats des essais de désorption avec Ca-HA-G-Zn.	171
Tableau 40 : Composition élémentaire de Ca-HA-G-Zn.	175
Tableau 41 : Diamètres caractéristiques au cours de la sorption de zinc avec Ca-HA-G.	180
Tableau 42 : Analyse élémentaire du calcium et phosphore soluble en phase liquide.	202
Tableau 43 : Composition élémentaire de Ca-HA-P-80.	202
Tableau 44 : Estimation du produit de solubilité des poudres phosphocalciques.	204
Tableau 45 : Diamètres caractéristiques des sorbants poudres Ca-HA-P, Ca-HA-P-Zn, Ca-HA-P-80 et CaCO_3 .	206
Tableau 46 : Surface spécifique des poudres Ca-HA-P, Ca-HA-P-Zn, Ca-HA-P-80 et CaCO_3 .	207
Tableau 47 : Masse volumique vraie des poudres Ca-HA-P, Ca-HA-P-Zn, Ca-HA-P-80 et CaCO_3 .	207
Tableau 48 : Bilan avec COT solide.	211
Tableau 49 : Répartition du calcium et du zinc entre la phase liquide et solide - $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 100 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 5 \text{ g/L}$.	213
Tableau 50 : Répartition du calcium et du zinc entre la phase liquide et solide - $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 100 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 0,1 \text{ g/L}$.	216
Tableau 51 : Constante de complexation métal-ligand (IUPAC Stability Constants Database).	218

Introduction générale

Dans les écosystèmes aquatiques naturels, les métaux se trouvent à de faibles concentrations, généralement de l'ordre du nanogramme ou du microgramme par litre. Cependant, la présence de métaux contaminants (Zn, Cr, Ni, Cu) et plus spécialement de métaux lourds (Pb, Cd, Hg) à des concentrations supérieures aux charges naturelles (de l'ordre du picogramme par litre), est devenue un problème de plus en plus préoccupant. Il faut en imputer la cause à la rapide croissance démographique, une urbanisation accrue, l'expansion des activités industrielles, de la prospection et de l'exploitation des ressources naturelles, l'extension de l'irrigation et la propagation d'autres pratiques agricoles modernes. En ciblant un certain nombre de substances dites « prioritaires », la directive cadre sur l'eau (DCE 2000/60/CE) tend à combler et homogénéiser les politiques environnementales communes à l'Union Européenne. En particulier, cette directive a identifiée des micropolluants émergents organiques et minéraux du type pesticides, substances pharmaceutiques, hydrocarbures, métaux lourds. Aussi, il devient de plus en plus urgent de développer de nouvelles techniques de traitement des eaux usées efficaces et peu coûteuses.

Les principaux procédés d'épuration des eaux usées actuellement utilisés sont des traitements physiques (décantation, filtration membranaire...), physico-chimiques (précipitation chimique, coagulation-floculation, adsorption...) ou biologiques (filtres biologiques, boues activées...). Parmi ceux-ci, les procédés d'adsorption connaissent un essor important. Les études portent sur des matériaux d'origine naturelle ou synthétique à moindre coût. Il s'agit en particulier des argiles, des silices, des zéolites, des phosphates de calcium ou d'autres matériaux recyclés ou issus de la biomasse. Parmi ceux-ci, le charbon actif (CA) reste une référence dans les procédés d'adsorption de part sa surface spécifique très importante. Toutefois, son efficacité à éliminer les polluants minéraux (métaux lourds) reste assez limitée et son coût de production assez élevé. C'est pourquoi les recherches se sont tournées vers des matériaux alternatifs peu coûteux pour la remédiation des polluants.

En ce sens, de nombreux travaux de recherche ont vu le jour au cours de cette dernière décennie pour l'utilisation de matrices phosphocalciques apatitiques dans le traitement des eaux. Les apatites sont des minéraux de formule chimique générale $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)\text{Y}_2$. Ils présentent l'avantage d'être chimiquement et thermiquement stables en environnement géologique, peu solubles et sont aussi capables d'accepter un grand nombre de substitutions cationiques (Me) et/ou anioniques (XO_4 et Y_2). En particulier, les recherches scientifiques ont prouvé l'efficacité élevée dans l'élimination des cations bivalents (Me^{2+}) comme certains métaux toxiques (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ...). Les applications possibles sont multiples

comme par exemple dans le traitement des gaz (stabilisation des métaux dans les cendres volantes d'incinérateurs), le traitement des sols pollués (agent stabilisant) ou comme agent réactif dans les barrières ouvragées (barrières perméables réactives), ou encore comme matrice de conditionnement de substances radioactives.

Notre objectif étant l'élimination de la pollution minérale (métaux et métalloïdes) mais aussi organique (molécules organiques naturelles, micropolluants émergents), la potentialité des hydroxyapatites phosphocalciques d'allier ces deux facultés rend ce matériau très prometteur.

Les nombreuses possibilités de substitutions cationiques et anioniques amènent les phosphates de calcium apatitiques à avoir de multiples équivalents naturels. Dans ce travail de thèse, la préparation de matrices phosphocalciques a été faite à partir de carbonate de calcium. En effet, l'objectif industriel à terme est la valorisation de déchets carbonatés comme réactifs dans la synthèse de ces matrices apatitiques. Un aspect innovant est l'utilisation de ce type de matrice sous forme de gel pour une application environnementale. En effet, la forme gel présente plusieurs avantages. D'une part, l'emploi d'un mode de synthèse directe permet d'éliminer les étapes de purification et séparation qui sont coûteuses d'un point de vue industriel. D'autre part, l'obtention d'un gel nanométrique fraîchement précipité et prêt à être conditionné, tend à renforcer la réactivité de la matrice phosphocalcique via l'obtention de fines particules néo-formées. L'obtention d'une matrice originale potentiellement très réactive dans la sorption des métaux, la rend non moins complexe.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à deux aspects qui sont :

- l'efficacité de matrices phosphocalciques sous forme de poudre et de gel sur la sorption du zinc en solution aqueuse,
- et l'étude de la sorption d'une molécule organique modèle, le catéchol, par différentes matrices minérales afin d'appréhender les mécanismes d'interactions à l'interface solide-liquide.

Ce manuscrit se scinde en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique dans laquelle on s'intéresse tout d'abord aux phosphates de calcium en terme de structures et propriétés. Ensuite, un état de l'art des travaux existants sur la fixation de

polluants minéraux et organiques par des matrices apatitiques est effectué. Enfin, la troisième partie est consacrée aux différents mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide.

Dans le deuxième chapitre, les protocoles expérimentaux ainsi que les différentes techniques d'analyses et de caractérisations utilisées dans ce travail sont répertoriées et détaillées.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux et discussions, scindé en quatre parties. La première partie présente les résultats de caractérisations de nos matrices phosphocalciques (Ca-HA) préparées au laboratoire. La deuxième porte sur l'étude de la réactivité de nos matrices Ca-HA (sous forme de poudre puis de gel) dans la sorption du zinc. Cette partie se termine par une discussion générale sur l'effet de la nature initiale de la matrice phosphocalcique dans la sorption du zinc. La troisième partie est focalisée sur l'aspect environnemental des matrices résultantes dopées au zinc. L'étude de la lixiviation du zinc par le test de capacité de neutralisation acido-basique (CNAB) nous permet d'envisager les voies de valorisation de ces matrices ou de définir les conditions de leur recyclage. Enfin, la dernière partie des résultats est consacrée à l'étude des interactions du catéchol avec des poudres phosphocalciques.

A. Revue bibliographique

A. Revue bibliographique

Cette revue bibliographique se scinde en trois parties. Dans une première partie, une présentation générale des phosphates de calcium est effectuée en s'intéressant spécifiquement aux propriétés physico-chimiques des hydroxyapatites phosphocalciques.

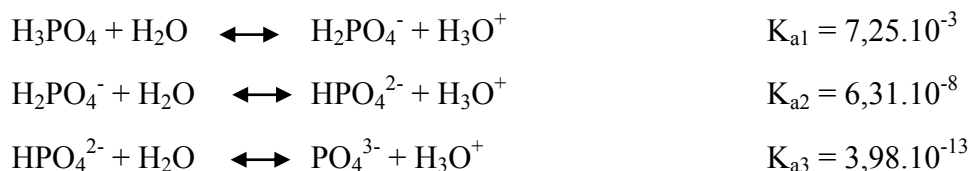
Dans une deuxième partie, un état de l'art sur la sorption de polluants métalliques et organiques par des matrices phosphocalciques est présenté. Une synthèse et une analyse critique est faite, en particulier pour la partie sorption des métaux qui présente de nombreux travaux avec ce type de matériau. Concernant la partie sorption des organiques, l'utilisation de matrices phosphocalciques pour leur rétention est plus récente, en particulier pour une application visée dans le traitement d'effluents liquides. Il s'agit ici de discuter des différentes publications qui traitent de système Apatites/Matière Organique (Ca-HA/MO) mais aussi d'autres systèmes sorbants minéraux-MO qui sont elles plus nombreuses. Il sera intéressant de constater les similitudes qui peuvent exister au niveau des mécanismes entre ces différentes phases solides minérales, qui nous aidera par la suite dans l'interprétation des résultats.

Enfin, on termine la revue bibliographique par une synthèse des différents mécanismes potentiels décrivant les interactions aux interfaces solide-liquide. On s'intéresse également à divers concepts et modèles thermodynamiques, cinétiques et de transport sur lesquels nous nous appuyerons pour l'identification des mécanismes réactionnels.

I. Les phosphates de calcium

1) Généralités sur les ortho-phosphates de calcium

Les ortho-phosphates de calcium forment une grande famille de composés solides aux compositions chimiques et structures cristallines diverses. La majorité des ortho-phosphates de calcium (**Tableau 1**) dérive de la neutralisation de la première acidité de H_3PO_4 pour les sels monobasiques (MCPM, MCPA), de la deuxième acidité pour les sels dibasiques (DCPD, DCPA) et/ou de la troisième acidité pour les sels tribasiques (OCP, TCP, Ca-HA). Le diagramme de prédominance des espèces phosphatées en solution aqueuse est présenté sur la **Figure 1**. Les équations des réactions acido-basiques présentant les neutralisations successives des différentes acidités de l'acide ortho-phosphorique à 25°C sont les suivantes :



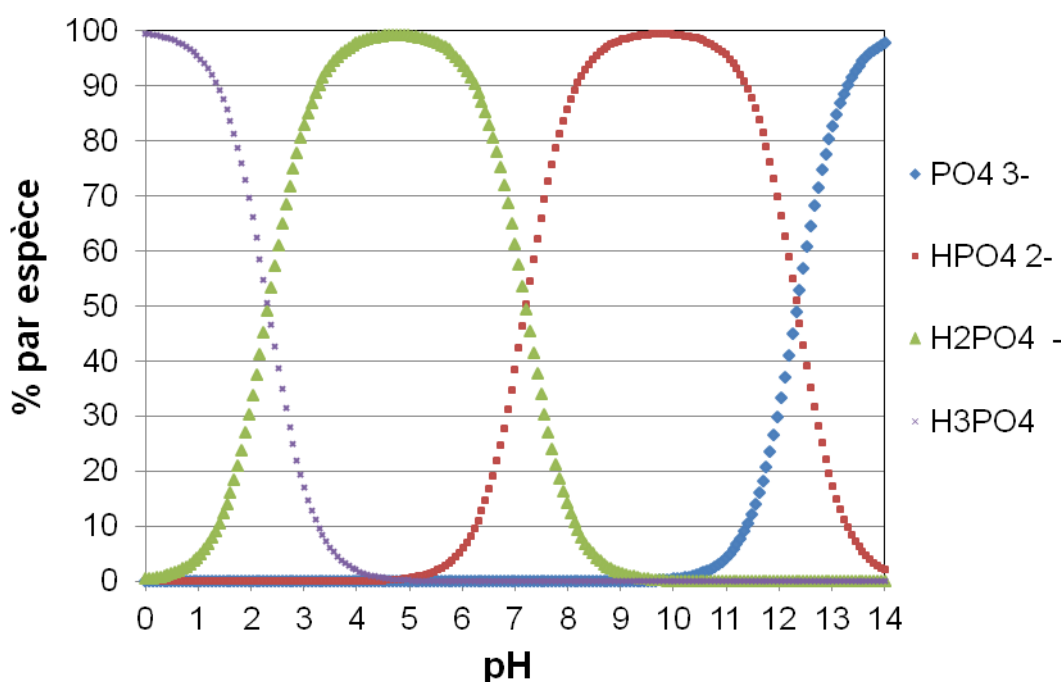


Figure 1 : Diagramme de distribution des espèces d'ortho-phosphates en fonction du pH.

Les ortho-phosphates de calcium présentent de nombreuses compositions chimiques qui peuvent être sous forme d'hydrates, d'hydroxydes ou d'anhydrides. Ces composés correspondent soit à des phases cristallines bien identifiées, soit à des phases amorphes hydratées. Les principaux d'entre eux sont présentés dans le **Tableau 1** en fonction de leur rapport atomique Ca/P.

A. Revue bibliographique

Tableau 1 : Ortho-phosphates de calcium en fonction du rapport atomique Ca/P.

Nom	Formule chimique	Abréviation	Ca/P
Phosphate monocalcique monohydraté	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MCPM	0,50
Phosphate monocalcique anhydre	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MCPA	
Phosphate dicalcique dihydraté (<i>brushite</i>)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD	1,00
Phosphate dicalcique anhydre (<i>monétite</i>)	CaHPO_4	DCPA	
Phosphate octocalcique triclinique	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	OCPt	1,33
Phosphate octocalcique apatitique	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{2,5}(\text{PO}_4)_{3,5}(\text{OH})_{0,5}$	OCPa	
Phosphate octocalcique amorphe	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	OCPam	
Phosphate tricalcique (α ou β)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	TCP(α ou β)	1,50
Phosphate tricalcique apatitique	$\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{OH}$	TCPa	
Phosphate tricalcique amorphe	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	TCPam	
Hydroxyapatite phosphocalcique	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Ca-HA	1,67
Hydroxyapatite phosphocalcique amorphe	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		
Oxy-apatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	OXA	
Phosphate tétracalcique	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	TTCP	2,00

Comme on peut le voir dans le **Tableau 1**, pour un même rapport Ca/P il peut exister différentes formules et structures chimiques. Ainsi, d'après plusieurs études de système ternaire type $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ [BRO92 ; RIB73], la formation de phosphates de calcium de structure apatitique est favorable dans un large domaine de rapport Ca/P entre 1,33 et 2. Lorsque ce rapport est inférieur à 1,67, les apatites sont dites déficientes en calcium et lorsque ce rapport est supérieur à 1,67, elles sont dites excédentaires. Seul un rapport Ca/P égal à 1,67 permet l'obtention d'une apatite dite stœchiométrique. Les structures apatitiques peuvent donc exister sous des formes non stœchiométriques, de cristallinités différentes ou même amorphes [ELL94]. Un grand nombre de ces composés appartient à la famille des apatites que nous allons étudier plus en détails dans la partie qui suit.

2) *Phosphates de calcium apatitiques*

A partir de 1926, par diffraction des rayons X, De Jong mettait en évidence la similitude entre l'os et les minéraux de type apatitiques [REY09]. Décrite par le minéralogiste allemand Abraham Gottlob Werner en 1786, le terme « apatite » vient du mot grec « apatan » signifiant « décevoir, tromper ». En effet, ce minéral était aisément confondu avec d'autres minéraux et en particulier avec des gemmes précieuses. Ainsi, jusqu'aux environs des années 60, peu nombreuses étaient les études consacrées aux phosphates de calcium apatitiques. Avec l'essor des techniques de caractérisations physico-chimiques des solides, l'intérêt pour

A. Revue bibliographique

ces matériaux est devenu grandissant. Il a été possible d'identifier et préparer des apatites très proches des apatites complexes qui forment les gisements de phosphates naturels et le constituant minéral des tissus calcifiés des vertébrés, os et dents [MON80].

a) Origine et utilisation des apatites

Les apatites constituent la phase majoritaire des minerais de phosphates naturels. Ces minerais apatitiques sont la principale source des engrais phosphatés et servent à préparer par exemple l'acide phosphorique et différents dérivés phosphatés. La répartition des réserves de phosphate naturel est présentée sur la **Figure 2**. Plusieurs études ont été réalisées au cours des dernières années concernant l'épuisement du phosphate naturel. Néanmoins, l'IFA (The International Fertilizer Industry Association) estime que les connaissances actuelles sont obsolètes et que les ressources sont sous-estimées [IFA09]. Le principal problème du phosphate ne réside pas tant dans l'estimation des réserves que dans l'accès à un minerai de qualité, garant d'une transformation compétitive économiquement.

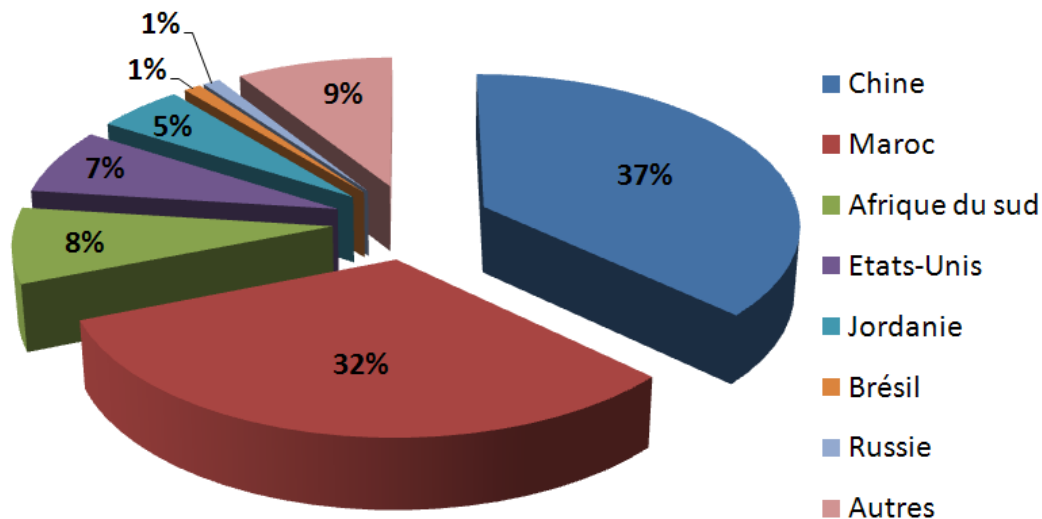


Figure 2 : Répartition des réserves de phosphate naturel (2009).

Les apatites ont pris également une importance considérable dans le domaine de la médecine et des biomatériaux. En effet, elles constituent la phase minérale majeure des tissus calcifiés des mammifères (os et dents). Néanmoins, elles n'apparaissent jamais pure et stœchiométrique au sein d'un système biologique en raison de la présence de groupements dits étrangers comme Mg^{2+} , Na^+ , F^- , Cl^- ou CO_3^{2-} . Plusieurs études ont montré la faisabilité de synthèse d'apatites proche de la composition réelle retrouvée dans les constituants osseux, permettant ainsi d'obtenir des produits biocompatibles et bioactifs [JAR81; OGI87 ; GIB01 ; MER98]. Ceux-ci peuvent alors être utilisés comme [BAI03] :

- Revêtement des prothèses en titane, chrome ou cobalt (genoux ou hanches) ;
- Comblement osseux ;
- Revêtement d'implants dentaires ;
- Implants oculaires ;
- Complément nutritionnel pour le traitement de l'ostéoporose.

A. Revue bibliographique

On recense d'autres applications potentielles des apatites pour une utilisation en chromatographie (garnissage de colonne), pour la séparation et la purification de molécules organiques [MAR74], la conception de lampes fluorescentes [JAG97] et comme matériaux pour laser [PAY94].

Une application des plus prometteuses, qui va nous intéresser plus spécifiquement, est son utilisation en tant que matériau de décontamination ou agent décontaminant [NZI10]. Aussi, nombreuses sont les publications qui s'intéressent à la sorption et aux piégeages de métaux divers par ce type de matrice phosphocalcique. En particulier, les apatites sont étudiées en tant que matériau adsorbant pour la rétention de métaux lourds (ML) dans les eaux usées ou polluées [BAI03]. Son utilisation directe [CON06] ou comme agent réactif dans une formulation [RAI12a] est également envisagée pour la protection des nappes phréatiques en tant que barrières perméables réactives (BPR). Son utilisation en tant qu'agent stabilisant de sols pollués est également largement étudié [MA95 ; CAO09]. Un procédé industriel (NOVOSOL®) de la société SOLVAY a été développé pour la stabilisation de sédiments de dragage à partir d'acide phosphorique via la formation de phosphate métallique insoluble [RAM08 ; KRI05]. Ce procédé ouvre la voie à la valorisation en génie civil (techniques routières, bâtiments...) [TRI10]. Son utilisation pour le traitement des fumées d'usines d'incinération d'ordures ménagères et la stabilisation des cendres volantes chargées en métaux a montré son efficacité à l'échelle semi-industrielle [VER06]. L'emploi de capteur de métaux lourds gazeux et particuliers à base d'hydroxyapatite a aussi été étudié [KEM10]. L'utilisation en tant que matrice de conditionnement pour les déchets radioactifs [SOU00] ou comme électrolyte pour les piles à combustible à oxyde solide [LEV12] fait aussi l'objet d'études encourageantes.

D'autres caractéristiques de l'apatite en font un matériau d'intérêt scientifique qui génère autant d'études exploratoires que variées. En particulier, on peut citer les recherches en catalyse hétérogène [MOR02 ; BOU09] ou pour la récupération de terres rares [MAC11].

b) Propriétés de l'apatite

i. Structures cristallines des apatites

Les apatites répondent à la formule générale $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$, où Me est un métal bivalent (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ln^{2+} ...), XO_4 un anion trivalent (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , MnO_4^{3-} ...), et Y est un anion monovalent (F^- , Cl^- , OH^-). Ces matériaux constituent une famille de composés solides isomorphes de la fluorapatite : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. De formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, l'hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique cristallise dans un système hexagonal avec le groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$. Les paramètres cristallographiques obtenus par diffractions aux Rayons X (DRX) sont : $a = b = 9,432 \text{ \AA}$ et $c = 6,881 \text{ \AA}$ [KAY64]. Le rapport atomique Ca/P théorique est 10/6 soit environ 1,67. La **Figure 3** représente la projection de la maille cristalline de l'hydroxyapatite.

Les valeurs des paramètres de maille dépendent de la nature des ions Me, XO_4 et Y. Les tétraèdres XO_4 définissent le squelette de la structure apatitique. Dans le cas de

A. Revue bibliographique

l'hydroxyapatite, il peut exister des lacunes en ions calcium ou hydroxydes, mais aucune lacune de phosphates (PO_4^{3-}) n'a été répertorié [ELL94]. Cet assemblage rigide définit au sein de la maille cristalline deux types de tunnels parallèles à l'axe c notés Ca(I) et Ca(II) sur la

Figure 3 :

- Le tunnel Ca(I) coïncide avec l'axe ternaire de la structure et est occupé par des ions calcium. Ces derniers sont coordonnés par neuf atomes d'oxygène appartenant aux groupements PO_4^{3-} . Le diamètre de ce tunnel est d'environ 0,25 nm.
- Le second type de tunnel Ca(II), dont l'axe coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau est bordé par des atomes d'oxygène et les autres ions calcium. Les axes sont occupés par les ions hydroxydes. Les ions calcium sont coordonnés par six atomes d'oxygène des tétraèdres PO_4^{3-} et d'un ion hydroxyde soit une coordinance globale de 7. Le diamètre de ce second tunnel est de l'ordre de 0,3 à 0,45 nm.

Ces tunnels ont été identifiés comme étant des sites de substitutions préférentielles pour d'autres cations bivalents tel que le cadmium [FED99]. Ainsi, une des principales propriétés des apatites qui en fait un matériau d'intérêt grandissant depuis ces dernières décennies réside dans sa capacité à former des solutions solides et à accepter un grand nombre de substituants anioniques et cationiques dans sa structure. Ils peuvent également servir de réseau hôte de composés d'insertion, les tunnels étant occupés par des molécules [REY09].

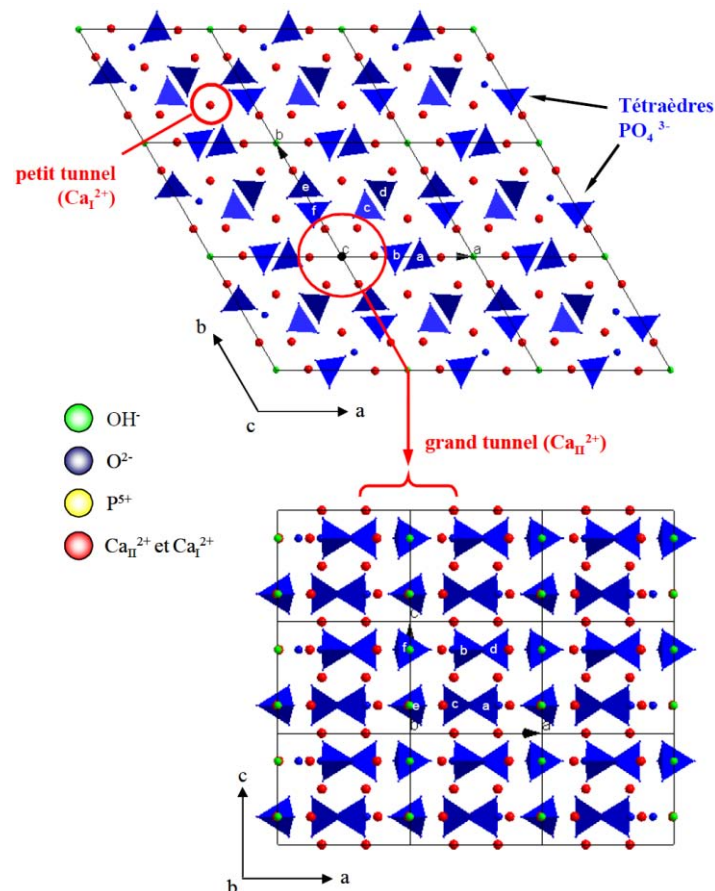


Figure 3: Maille cristalline de l'hydroxyapatite selon les plans (001) et (010).

A. Revue bibliographique

ii. Substitutions dans le réseau apatitique

Une caractéristique des apatites biologiques a très tôt révélée la capacité d'échanger certains ions de la surface minérale [NEU56]. Les différentes apatites dérivent de l'hydroxyapatite par substitution totale ou partielle des ions par d'autres. En effet, les ions calcium peuvent être partiellement ou totalement remplacés par d'autres cations bivalents tels que Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} . De même, les anions trivalents PO_4^{3-} peuvent être remplacés par des ions AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} et les anions monovalents OH^- par des ions F^- , Cl^- . Cependant, des substitutions plus complexes peuvent se produire dans le cas où des ions de charges différentes remplacent les ions de l'apatite de référence. Dans ce cas, la neutralité électrique du réseau apatitique est conservée soit par une substitution couplée, soit par la création de lacunes (\square) cationiques et/ou anioniques [HEU77]. Ces différentes substitutions sont souvent couplées pour conserver l'électroneutralité de la structure apatitique et peuvent entraîner une variation des paramètres de maille car les ions substitués sont rarement de taille identique. Les travaux de Legeros [LEG80] ont montré que la substitution des ions Ca^{2+} , PO_4^{3-} et OH^- par des ions de valence identiques peut être totale, à l'exception de Mg^{2+} et Mn^{2+} . Le **Tableau 2** présente des exemples d'ions capables de s'insérer dans la structure apatitique.

Tableau 2 : Exemples de substitutions dans le réseau apatitique (\square = lacune).

Ca^{2+}				PO_4^{3-}			OH^-		
Pb^{2+}	Zn^{2+}	Na^+	La^{3+}	AsO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	SiO_4^{4-}	F^-	CO_3^{2-}	O_2
Sr^{2+}	Cu^{2+}	K^+	Al^{3+}	VO_4^{3-}	CO_3^{2-}	GeO_4^{4-}	Cl^-	O^{2-}	H_2O
Cd^{2+}	Mn^{2+}	Li^+	Eu^{3+}	MnO_4^{3-}	SO_4^{2-}		I^-	S^{2-}	\square
Mg^{2+}	Ba^{2+}	Ag^+	\square						

A l'échelle atomique, que ce soit par la création de lacunes et/ou pour des raisons d'encombrement stérique, les substitutions ioniques induisent une légère variation du diamètre moyen des tunnels et modifient les paramètres de maille de la structure et donc les propriétés des Ca-HA. A plus grande échelle, les substitutions engendrent de manière générale une baisse de cristallinité, une diminution de la stabilité thermique ainsi qu'une augmentation de la solubilité [MER98]. Cependant cette règle n'apparaît pas universelle, on peut citer par exemple la substitution des ions OH^- par les ions F^- (fluorapatite) qui entraîne une diminution de la solubilité.

La composition chimique des apatites est donc très complexe et apparaît majoritairement non stœchiométrique, du fait des multiples possibilités de substitutions structurale et de la présence importante de lacunes. Les deux substitutions les plus fréquentes retrouvées aussi bien pour des apatites biologiques que synthétiques, sont le remplacement des anions trivalent PO_4^{3-} par des anions bivalent hydrogénophosphates HPO_4^{2-} et carbonates CO_3^{2-} [REY09]. A titre d'exemple explicatif et caractéristiques de nos systèmes d'études par la suite, on s'intéresse maintenant à ces deux types de substitutions.

c) Apatites non stœchiométriques

i. Apatites carbonatées

La substitution des ions OH^- ou PO_4^{3-} de l'hydroxyapatite par des ions CO_3^{2-} conduit à des apatites carbonatées phosphocalciques respectivement de type A ou B. Les apatites de type A sont des composés qui ont une structure bien définie, tandis que les apatites carbonatées de type B tendent vers des structures plus complexes, non stœchiométriques (rapport atomique Ca/P différent de 1,67) et lacunaires. Ces deux types de composés peuvent être représentés par les formules chimiques suivantes [ELL94] :

Type A : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}(\text{CO}_3)_x$; avec $0 \leq x \leq 1$

Type B : $\text{Ca}_{10-x+y}\square_{x-y}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x+2y}\square_{x-2y}$; avec $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq 2y \leq x$ et \square = lacune

Les apatites mixtes AB peuvent alors répondre à la formule suivante :

$\text{Ca}_{10-x+y}\square_{x-y}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x+2y-2z}(\text{CO}_3)_z\square_{x-2y+z}$ avec $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq 2y \leq x$ et $0 \leq z \leq 2-x+2y$

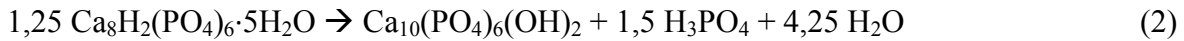
Lors de l'étude de l'influence des ions carbonates sur l'hydrolyse des ortho-phosphates de calcium précipités, Heughebaert [HEU77] a mis en évidence une localisation préférentielle des ions CO_3^{2-} dans les sites B. En effet, il considère que les ions OH^- issus de l'hydrolyse se localisent nécessairement au moment de la cristallisation dans les sites de l'axe sénnaire hélicoïdal de l'apatite et s'opposent ainsi à la localisation des ions CO_3^{2-} dans ces sites.

ii. Phosphate octocalcique apatitique

Le phosphate octocalcique de rapport Ca/P $\approx 1,33$ (OCP-octacalcium phosphate, aussi appelé, *octacalcium bis(hydrogenphosphate) tetrakis(phosphate) pentahydrate, tetracalcium hydrogen trisphosphate trihydrate*) a pour formule brute $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, avec une quantité d'eau associée à sa structure souvent variable (**Tableau 1**). Il se présente en général sous forme très bien cristallisée et se distingue par une morphologie particulière en rose des sables [LEG91]. Du fait de sa structure proche de celle des apatites, l'OCP est considéré comme étant un stade intermédiaire ou précurseur dans la précipitation de Ca-HA et des apatites analogues au minéral osseux [ELL94]. C'est une phase métastable, sa nucléation et sa croissance est plus rapide que celle de l'hydroxyapatite. Ainsi, la compréhension des mécanismes de croissance et de son hydrolyse revête une importance considérable pour la compréhension des processus de formations des apatites. La proximité structurale entre l'OCP et Ca-HA a été reliée à l'incorporation d'impuretés (en particulier CO_3^{2-} , Mg^{2+} , Na^+) dans la structure apatitique par hydrolyse. Plusieurs études ont montré la faculté de l'OCP à s'hydrolyser en apatite sans changement de morphologie [BRO66]. Les réactions d'hydrolyses en solution envisagées dans la littérature sont les suivantes [ELL94] :



A. Revue bibliographique



La composition est donc variable et peut être représentée par la formule générale suivante :



De manière générale, la non stœchiométrie se traduit par :

- La présence de lacunes (en sites Ca et OH), d'impuretés qui peuvent engendrer une variation des paramètres cristallographiques et ainsi des propriétés de l'hydroxyapatite
- Un état de cristallinité d'autant plus médiocre que l'hydroxyapatite est éloignée de la stœchiométrie
- Une solubilité de plus en plus grande lorsqu'on s'éloigne de la stœchiométrie
- Une diminution de la stabilité thermique

d) Maturation en phase aqueuse

Il apparaît que la préparation d'apatites stœchiométriques reste assez difficile à contrôler et exige des conditions de précipitation strictes. A contrario, une précipitation rapide et/ou à basse température conduit à des apatites non-stœchiométriques et mal cristallisées. Néanmoins, la plupart des phosphates de calcium de rapport Ca/P inférieur à 1,67 (rapport stœchiométrique de Ca-HA) évoluent en solution dans des conditions de température et de pH bien définies pour tendre vers une phase proche de la stœchiométrie et de moins en moins soluble [LEG91], c'est le phénomène de maturation. La maturation en milieu aqueux d'hydroxyapatites non-stœchiométriques est régie par des facteurs thermodynamiques. En effet, l'hydroxyapatite phosphocalcique présente le produit de solubilité le plus faible au sein du système $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (**Figure 7**, §I.3.c), avec un produit de solubilité (Ks) de $6,62 \cdot 10^{-126}$ à 25°C [ELL94].

Les apatites fraîchement précipitées et mal cristallisées présentent des caractéristiques particulières. Elles renferment une proportion importante d'environnements labiles, qualifiés de "non-apatitiques" parce qu'ils ne se rencontrent que dans ces phases et ne correspondent à aucun des environnements ioniques d'une apatite bien cristallisée. D'après Banu [BAN05] ces environnements constituent probablement une couche hydratée à la surface des cristallites. Ils sont instables et évoluent au cours du vieillissement du précipité en milieu aqueux (maturation) vers un meilleur état d'organisation. Ainsi au début de leur formation, les apatites mal cristallisées sont très réactives en raison de la présence d'une proportion importante d'ions faiblement liés en surface. Leur réactivité diminue au cours du temps au fur et à mesure que les ions sont incorporés dans la structure apatitique plus stable (**Figure 4**) [BAN05]. La présence d'ions, autres que ceux constitutifs de l'hydroxyapatite (PO_4^{3-} , OH^- , Ca^{2+}) peuvent entraîner une maturation plus lente et diminuer l'état de cristallinité et ainsi

A. Revue bibliographique

préserver leur réactivité plus longtemps. Il peut s'agir des ions Mg^{2+} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ou dans une moindre mesure des ions CO_3^{2-} [HEU77].

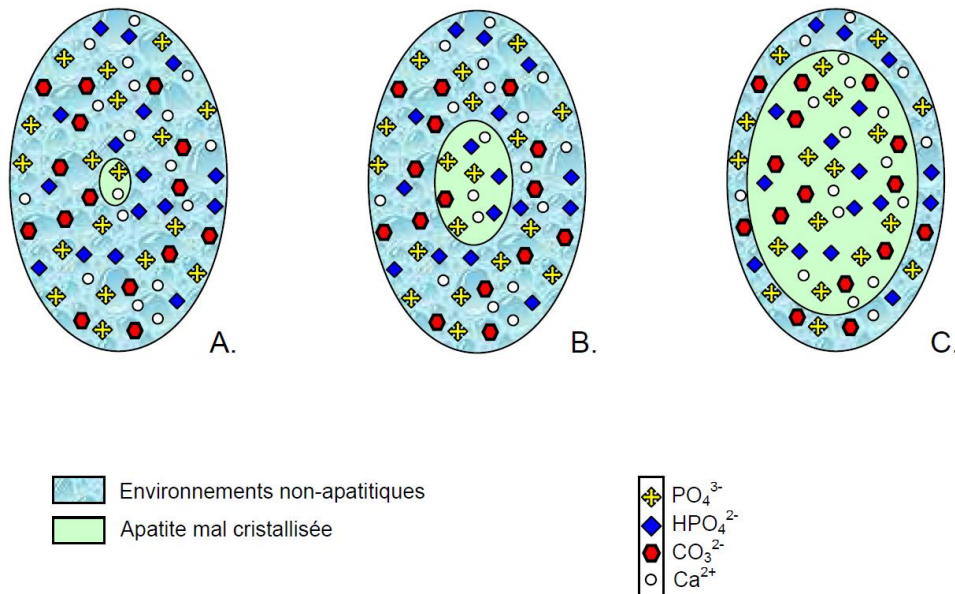


Figure 4 : Modifications chimiques au cours de la maturation [BAN05].

D'après la littérature, le maintien des particules apatitiques en suspension aqueuse permet une évolution continue au cours du temps vers une phase apatitique de plus en plus stable. On peut donc s'attendre à ce que cette évolution soit bénéfique en terme de propriétés de solubilité et de stabilité thermique. Une des raisons qui a motivé l'étude de gel ou suspension phosphocalcique dans notre travail réside dans ce paramètre de maturation. On verra dans la partie B. Techniques et méthodes expérimentales que l'utilisation d'un gel phosphocalcique présente également de nombreux avantages.

3) Propriétés de l'hydroxyapatite phosphocalcique (Ca-HA)

L'hydroxyapatite phosphocalcique, de formule chimique stœchiométrique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ peut être caractérisée par de nombreuses méthodes comme par exemple :

- La *thermogravimétrie* ou TG (qui peut être couplée avec une mesure de flux de chaleur, DSC) pour évaluer la stabilité thermique des poudres, étudier les transformations et processus thermiques, déterminer et quantifier les sous-produits présents...
- La *résonance magnétique nucléaire* (RMN) du proton ^1H et ^{31}P , pour identifier les différents environnements cristallins liés au phosphore notamment,
- L'analyse élémentaire pour la détermination du rapport atomique Ca/P par *spectrométrie par torche plasma* (ICP) ou par la fluorescence X (XRF),
- La *microscopie électronique à balayage* (MEB), pour visualiser la morphologie des cristaux. Combinée à l'analyse dispersive en énergie (EDS), une analyse semi-quantitative du rapport Ca/P est également possible.

A. Revue bibliographique

Dans cette partie, les deux principales méthodes couramment utilisées dans la littérature, à savoir la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la diffraction des rayons X (DRX) seront présentées. On s'intéressera ensuite aux propriétés de surface des hydroxyapatites phosphocalcique ainsi qu'à son comportement thermique.

a) Spectroscopie infrarouge

L'absorption du rayonnement infrarouge de l'hydroxyapatite est due à la vibration des groupements phosphates et des ions hydroxydes. Un exemple de spectre infrarouge d'une hydroxyapatite cristalline et stœchiométrique ($\text{Ca/P} = 1,67$) est présenté sur la **Figure 5**.

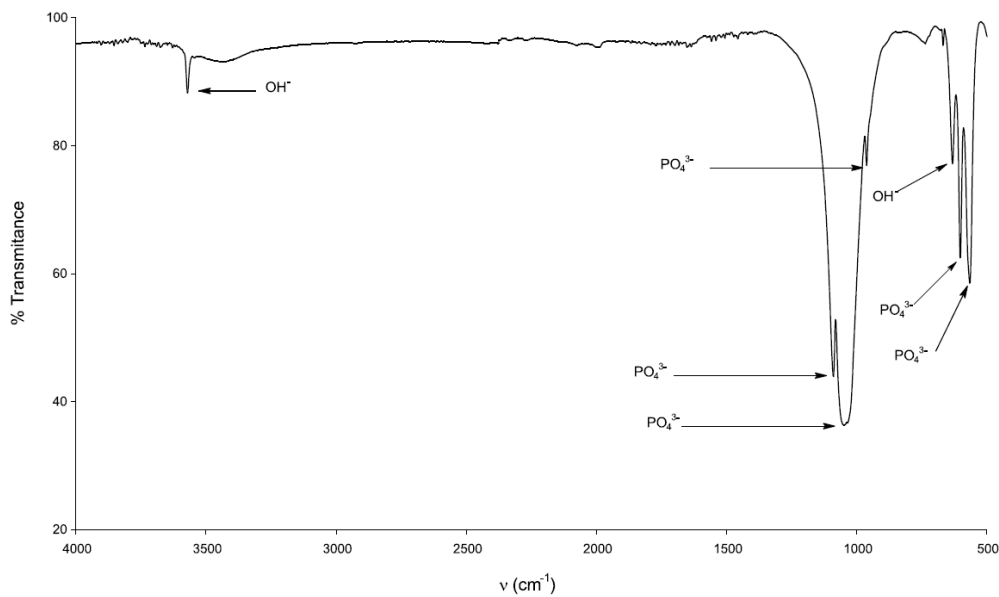


Figure 5 : Spectre IRTF d'une hydroxyapatite stœchiométrique et cristalline.

Ce spectre est caractérisé par la présence de deux pics pour les ions OH^- de l'hydroxyapatite (environ 3570 et 630 cm^{-1}) attribués aux fréquences d'élongation O-H et deux groupements de pics aux alentours de 1050 et 600 cm^{-1} correspondant aux vibrations symétriques et antisymétriques des groupements phosphates PO_4^{3-} [FOW74].

Les bandes caractéristiques de l'hydroxyapatite phosphocalcique, leurs attributions et leurs intensités sont regroupées dans le **Tableau 3**. Ce dernier renseigne également des bandes d'impuretés particulier au système apatitique en général.

A. Revue bibliographique

Tableau 3 : Positions et intensités des bandes infrarouges de Ca-HA.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité	Attribution
3700-3000	Moyenne	H_2O
3562	Moyenne	$(\nu_s) \text{OH}^-$
1500-1350	Faible	CO_3^{2-}
1200-1180	Epaulement	HPO_4^{2-}
1081	Forte	$(\nu_3) \text{PO}_4^{3-}$
1030	Très forte	$(\nu_3) \text{PO}_4^{3-}$
954	Moyenne	$(\nu_1) \text{PO}_4^{3-}$
880-865	Faible	$(\nu_1) \text{HPO}_4^{2-}$
631	Moyenne	OH^-
900-850	Faible	CO_3^{2-}
601	Forte	$(\nu_4) \text{PO}_4^{3-}$
570	Forte	$(\nu_4) \text{PO}_4^{3-}$
474	Moyenne	$(\nu_2) \text{PO}_4^{3-}$

Les apatites déficientes en calcium se caractérisent en spectroscopie infrarouge par la présence de bandes de vibrations supplémentaires dans les zones $1200\text{-}1180 \text{ cm}^{-1}$ et $880\text{-}865 \text{ cm}^{-1}$ caractéristiques du groupement HPO_4^{2-} . Cette dernière reste toutefois plus difficilement identifiable car elle peut être confondue avec les bandes de vibrations des groupements PO_4^{3-} . En ce qui concerne les apatites carbonatées, la présence de bandes de vibrations dans les zones $1500\text{-}1350 \text{ cm}^{-1}$ et $900\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques des groupements carbonates [ELL94].

b) Diffraction des rayons X

Le diffractogramme d'une hydroxyapatite cristalline et stœchiométrique est présenté sur la **Figure 6**. En échelle 2 Thêta avec la radiation $\text{CuK}\alpha$, les principaux pics d'une Ca-HA se situent : $31,8^\circ$; $32,2^\circ$ et $32,9^\circ$ et $25,9^\circ$, $28,9^\circ$ et $34,1^\circ$.

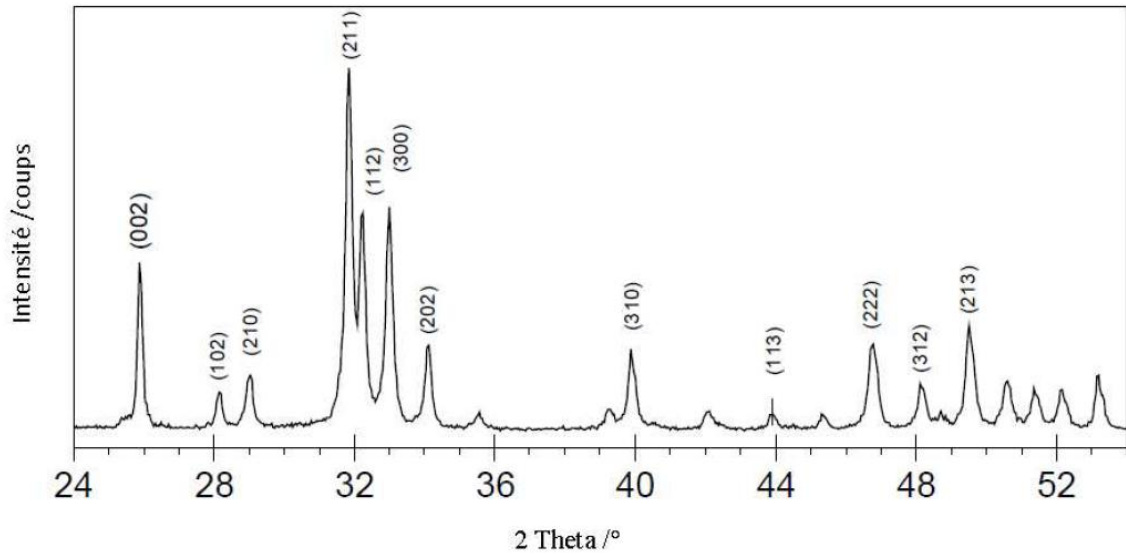


Figure 6 : Diffractogramme d'une hydroxyapatite.

c) Solubilité

L'hydroxyapatite phosphocalcique est le composé le plus insoluble et le plus stable du système $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ [BRO92]. Cette propriété explique le fait que la plupart des phosphates de calcium de rapport atomique Ca/P inférieur à 1,67 évoluent en solution aqueuse et dans des conditions de température et de pH bien définies (supérieures ou égales à 6) vers l'hydroxyapatite. Cependant, outre ces considérations thermodynamiques, il est noté que le facteur cinétique prend une place prépondérante dans l'évolution des différentes phases, notamment en fonction du pH [ELL94]. La **Figure 7** présente les produits de solubilité des principaux phosphates de calcium (CaPs).

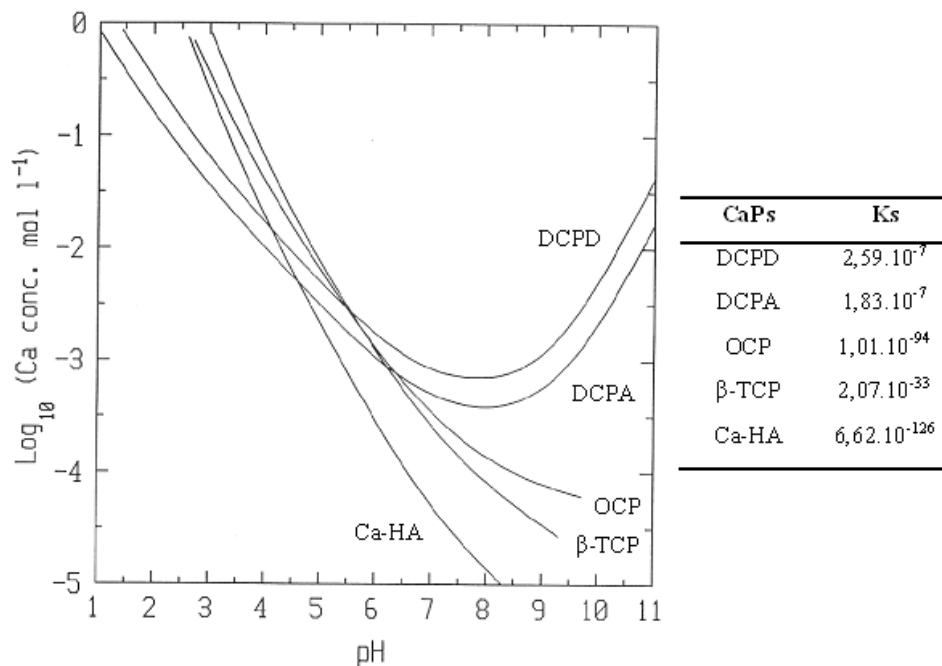


Figure 7 : Isothermes de solubilité de différents phosphates de calcium à 37°C et produits de solubilité Ks [ELL94].

A. Revue bibliographique

Le produit de solubilité de Ca-HA est défini par l'équation chimique de dissolution suivante :



Cet équilibre est déterminé par le produit de solubilité K_s , aussi appelé constante de dissolution-précipitation qui s'exprime sous la forme : $K_s = (\text{Ca}^{2+})^{10}(\text{PO}_4^{3-})^6(\text{OH}^-)^2$ où les parenthèses représentent l'activité chimique de l'espèce considérée (assimilée à la concentration dans le cas de solutions diluées). Le **Tableau 4** présente quelques valeurs de K_s déterminées dans la littérature pour l'hydroxyapatite phosphocalcique [MAR05]. Il est à noter que ces constantes peuvent varier en fonction des conditions opératoires (température et force ionique) et des impuretés présentes.

Tableau 4 : Produit de solubilité K_s pour différentes températures.

K_s	Température (°C)	références
$6,62 \cdot 10^{-126}$	25	[ELL94]
$9,24 \cdot 10^{-118}$	25	[MCD77]
$5,52 \cdot 10^{-118}$	37	
$2,70 \cdot 10^{-152}$	37	[MAH82]
$1,76 \cdot 10^{-152}$	52	
$5,01 \cdot 10^{-105}$	-	[NRI76]
$1,45 \cdot 10^{-115}$	37	[MOR68]

Seules quelques études dans la littérature montrent une dissolution congruente de l'apatite [MOR68], c'est à dire un rapport molaire Ca/P ayant la même valeur aussi bien dans le solide que dans la solution. La plupart des auteurs suggèrent une dissolution incongruente [CHR79 ; SMI74]. Certains auteurs imputent cette spécificité aux hétérogénéités de surface induit par les méthodes de synthèse, comme par exemple la transformation incomplète en surface de l'hydroxyapatite en brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [POS84]. Il semble admis que l'équilibre de solubilité est contrôlé par l'équilibre thermodynamique de dissolution-précipitation à la surface de l'hydroxyapatite, intimement liées aux équilibres acido-basiques des ions phosphates et calcium [MAR05].

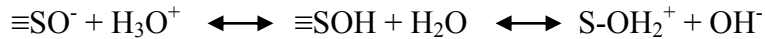
d) Surface de l'hydroxyapatite

La réactivité chimique des minéraux est liée aux propriétés de surface. Par essence, la surface est caractérisée par une absence de stœchiométrie et une hétérogénéité spatiale que ce soit au niveau chimique, énergétique ou morphologique. La surface des minéraux présente généralement une certaine rugosité, une amorphisation localisée (état de surface) entraînant des irrégularités de coordination des atomes en surface. En milieu aqueux, la tendance à satisfaire la coordinence de ces ions est le moteur de la chimisorption de l'eau qui entraîne sa

A. Revue bibliographique

dissociation et sa combinaison, laissant apparaître les groupes fonctionnels de surface [JOL94].

Sur la surface des argiles, des oxydes et des hydroxydes, les groupes de surfaces formés sont des sites hydroxylés $\equiv\text{SOH}$, où $\equiv\text{S}$ représente l'atome en bordure du minéral lié au groupe hydroxyle. En solution aqueuse, ces groupes $\equiv\text{SOH}$ peuvent s'ioniser selon des réactions acido-basiques laissant apparaître de nouveaux sites de surface électriquement chargés ($\equiv\text{SO}^-$ et $\equiv\text{SOH}_2^+$). Ces réactions peuvent être décrites comme une protonation ou une déprotonation des groupes hydroxyles de surface selon les réactions suivantes [MAR05] :



La charge électrostatique pourra donc être négative, neutre ou positive suivant la nature de l'oxyde et les caractéristiques de la solution en contact (pH, force ionique...). Egalement, des anions ou des cations, impuretés ou espèces volontairement ajoutées peuvent se complexer en surface et modifier la charge intrinsèque du matériau.

Dans le cas des apatites, on retrouve le même type de groupements fonctionnels hydroxylés en surface qui participe à sa solubilité et à sa réactivité. Un modèle simplifié proposé par Wu et al. [WU91] met en jeu deux sites réactifs de surface, $\equiv\text{CaOH}$ et $\equiv\text{OPO}_3\text{H}_2$ (**Figure 8**). Ces deux sites peuvent subir un certain nombre d'étapes de protonation et déprotonation et aussi participer aux réactions de complexation de surface avec différents ions (phosphate, calcium, fluor, ligands organiques...) [BEN07] :

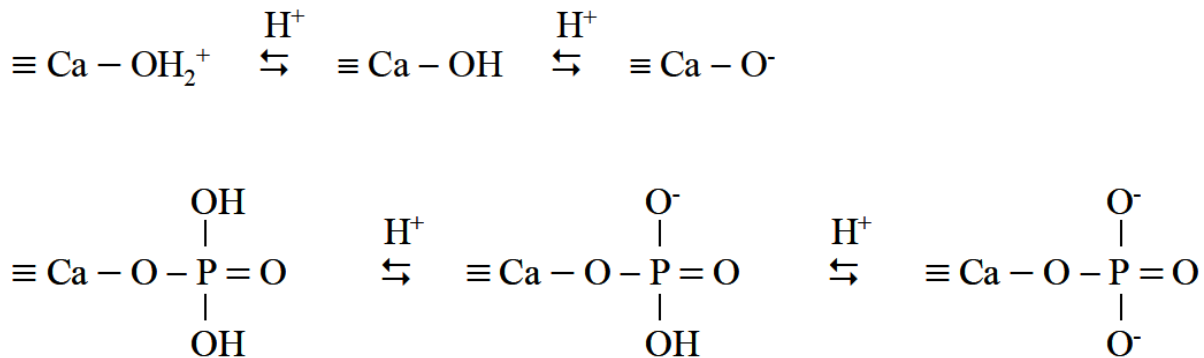


Figure 8 : Sites réactifs de surface d'une Ca-HA.

Bengtsson [BEN07] qui s'est intéressé au cours de sa thèse à la réactivité de surface des apatites a résumé de manière assez complète les différents sites de surface que l'on peut retrouver sur une apatite (**Figure 9**).

A. Revue bibliographique

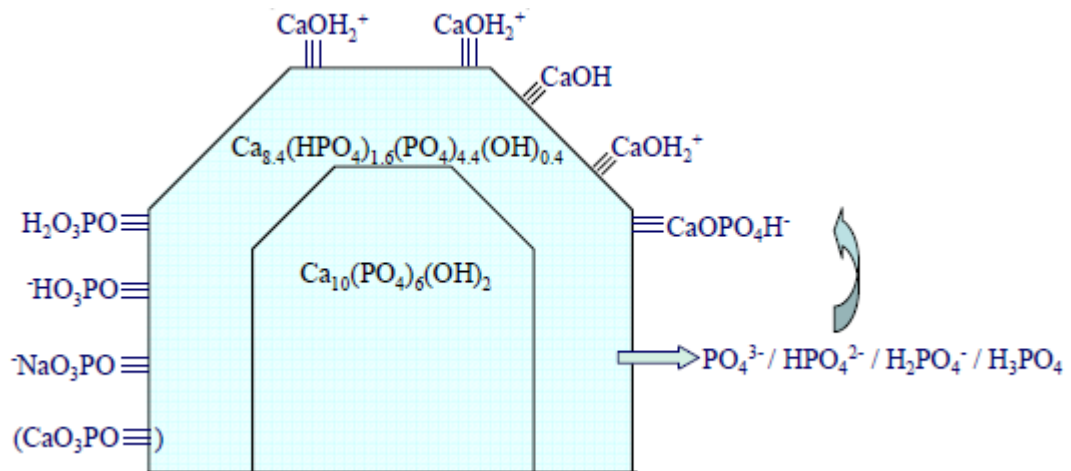


Figure 9 : Vue d'ensemble des sites réactifs de surface d'une Ca-HA [BEN07].

Il apparaît ainsi que la charge de surface des minéraux résulte d'équilibres acido-basiques. Elle dépend donc du pH et de la force ionique de la solution. Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle (PCN) ou « zero point charge » (PZC). Il définit le pH du milieu pour lequel les charges s'annulent. Le pH pour lequel la charge nette superficielle du minéral est nulle est le pH_{PCN} ou pH_{PZC} . A $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, la charge de surface du minéral est positive, et à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, elle est négative [JOL94]. On considère le PZC uniquement en l'absence d'adsorption spécifique, c'est à dire que la grandeur mesurée ne dépend pas de la solution utilisée pour la mesurer (pH, concentration, nature des ions...). Dans le cas contraire, le pH correspondant est appelé point isoélectrique (pie).

Tableau 5 : Point de charge nulle de différentes matrices minérales.

Minéraux	pH_{pzc}	Références
ZnO	9 - 10	[JOL94]
Fe_2O_3	5,5 - 9	
Al_2O_3	6,5 - 10	
Ca-HA	5,5 - 10	[BEL71 ; SKA07]

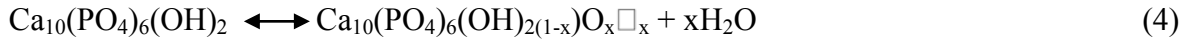
Dans le cas des matrices phosphocalciques, on constate une hétérogénéité des valeurs de PZC (**Tableau 5**). Cela peut être attribué à plusieurs facteurs comme l'origine de la matrice (phosphate naturel, émail dentaire ou Ca-HA synthétique par exemple) et leurs traitements physico-chimiques et thermiques éventuels, ou encore de la nature de l'électrolyte.

e) Comportement thermique

La stabilité à haute température de l'hydroxyapatite dépend du rapport atomique Ca/P initial ou plus généralement de sa composition mais également de la pression partielle de vapeur d'eau qui influence les réactions de décomposition à haute température [RIB73].

A. Revue bibliographique

L'hydroxyapatite stœchiométrique peut contenir de l'eau non liée dans sa structure. Celle-ci est éliminée par simple chauffage à 400°C. A partir de 1000°C, l'hydroxyapatite commence à se déshydroxyler en perdant de l'eau pour former l'oxyhydroxyapatite (OXA) :



avec $0 \leq x \leq 1$, \Box = lacune

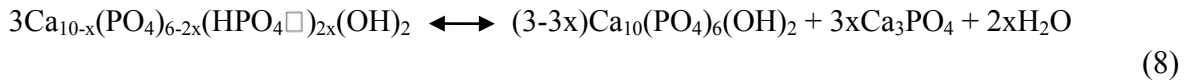
Aux alentours de 1400°C la réaction de décomposition est atteinte. L'OXA se dissocie alors en TCCP et TCP, selon la réaction :



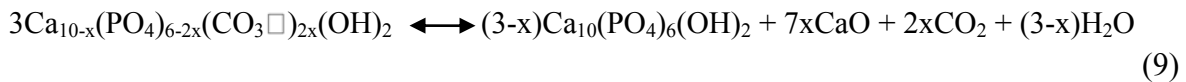
L'hydroxyapatite non stœchiométrique peut être carbonatée ($\text{Ca}/\text{P} > 1,67$) ou déficiente en calcium ($\text{Ca}/\text{P} < 1,67$). Dans le cas de cette dernière, la non stœchiométrie peut être due à l'incorporation de groupements HPO_4^{2-} dans la structure. Un traitement thermique entre 400 et 700°C va décomposer les groupement HPO_4^{2-} en PO_4^{3-} en passant par l'intermédiaire pyrophosphate selon les réactions suivantes :



Les apatites déficitaires en calcium conduisent alors à la formation d'un mélange de Ca-HA stœchiométrique et de TCP, seuls composés présents à 900°C :



Dans le cas des Ca-HA carbonatées, elles se transforment en Ca-HA stœchiométrique et en oxyde de calcium (chaux vive), selon la réaction :



Après calcination à 1000°C durant 15h [AFN08], les phosphates de calcium de rapport atomique compris entre 1,5 et 2 comportent donc au maximum deux phases :

- Si le rapport $\text{Ca}/\text{P} < 1,67$: Ca-HA + TCP
- Si le rapport $\text{Ca}/\text{P} > 1,67$: Ca-HA + CaO

Les caractéristiques des phosphates de calcium apatitiques étant fortement dépendantes des conditions de synthèse, nous allons nous intéresser maintenant aux différentes voies de synthèse classiquement retrouvées dans la littérature.

4) Méthodes de synthèse de Ca-HA

Il existe un grand nombre de méthodes de préparation de l'hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique. Le choix de la méthode de synthèse est généralement régi

A. Revue bibliographique

par l'application envisagée qui découle de la pureté du matériau. Une utilisation dans le domaine médical impose des normes de pureté plus strictes que pour une application dans le domaine environnemental par exemple. Il ressort de l'étude bibliographique que l'obtention d'hydroxyapatite pure semble très difficile. A contrario, des méthodes de synthèse associées à un traitement thermique bien adapté permet de contrôler la teneur de certaines impuretés [ELL94 ; LAF03].

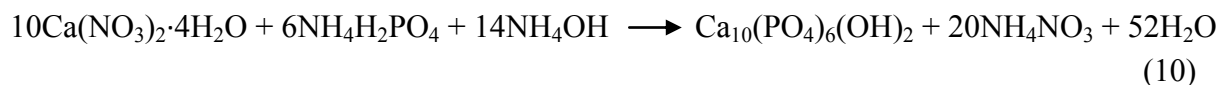
Les méthodes de synthèse peuvent être classées en deux grandes catégories : **la voie humide** qui peut être caractérisée par l'emploi de solvants et **la voie sèche** qui met en jeu uniquement des phases solides sous formes de poudres.

Parmi les principales méthodes de synthèse **par voie sèche** on peut citer : la réaction solide-solide à haute température [FOW74] ou la réaction par broyage (ou mécanosynthèse) [SIL03].

Les principales méthodes de synthèse **par voie humide** sont : la synthèse hydrothermale [LIU03], le procédé sol-gel, [BEZ03], le séchage par pulvérisation (ou spray drying) [LUO96], la cryodessication [ITA00], la microémulsion [BOS03], l'électrodéposition [SHI98], la synthèse par neutralisation de l'acide phosphorique [VER07] et la synthèse par double décomposition [HAY63 ; JAR76].

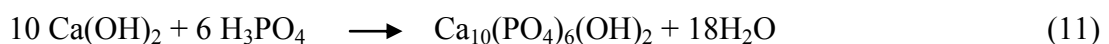
Les deux dernières méthodes sont celles qui vont nous intéresser. Elles font parties des méthodes de synthèse dites de « précipitation ». **La synthèse par double décomposition** est celle la plus fréquemment utilisée. Sa mise en œuvre est assez simple et présente une bonne reproductibilité et un rendement élevé [CHK11].

Cette méthode est basée sur la double décomposition contrôlée en milieu aqueux du nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et du dihydrogénophosphate d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Eq. (10)). Le pH et la température doivent être régulés : un pH compris entre 11 et 12 est obtenu en début de réaction par ajout d'ammoniaque concentré.



Cette méthode par double décomposition produit une suspension blanche de phosphate de calcium mal cristallisé. La combinaison des étapes de maturation, filtration, lavage, séchage permet d'obtenir un phosphate apatitique. L'obtention d'une Ca-HA dense et cristalline n'est effective qu'après frittage à haute température [BAI03 ; DAM05].

La méthode de neutralisation de l'acide phosphorique par l'hydroxyde de calcium (chaux éteinte) a également été étudié par de nombreux auteurs [OSA91 ; BER99 ; VER07] :



L'hydroxyde de calcium est peu soluble dans l'eau ($K_s = 5,5 \cdot 10^{-6}$ à 25°C) et la spéciation de l'acide orthophosphorique dépend du pH (**Figure 1**). La précipitation de Ca-HA

A. Revue bibliographique

dépend donc de la disponibilité et de la diffusion des ions Ca^{2+} et OH^- provenant de la dissolution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mais également de l'hydrolyse des ions orthophosphates, ce qui peut rendre le contrôle de la réaction assez complexe. Néanmoins, cette méthode de synthèse présente l'avantage d'être peu coûteuse énergétiquement et de générer uniquement de l'eau comme sous produit dans les conditions stoechiométriques [DAM05]. Les étapes de purification ne sont donc pas nécessaires, tout en prenant en compte l'insertion possible de CO_2 provenant de l'atmosphère dans le réseau apatitique.

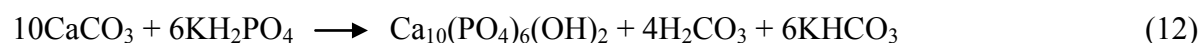
On recense également des études qui utilisent du carbonate de calcium comme source « non conventionnelle » [VER09 ; PHA12a]. En effet, le produit de solubilité est encore très faible dans ce cas là (**Tableau 7**) et on retrouvera donc les mêmes considérations qu'avec l'utilisation de chaux éteinte. La dissolution du CaCO_3 qui engendre des dégagements de gaz carbonique CO_2 favoriserait également la formation de phosphate de calcium apatitique carbonaté.

Ainsi, les **méthodes de synthèse par précipitation** peuvent faire appel à différentes sources de calcium ou sels de phosphates répertoriées dans le **Tableau 6**.

Tableau 6 : Sources de calcium et phosphore utilisées pour les méthodes de synthèse par précipitation.

Sources de calcium	Sources de phosphates
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$
CaCl_2	KH_2PO_4 ; K_2HPO_4 ; K_3PO_4
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	NaH_2PO_4 ; Na_2HPO_4 ; Na_3PO_4
CaCO_3	H_3PO_4

Comme déjà évoqué auparavant, ce travail de thèse fait suite aux travaux de M. Chkir [CHK11] portant sur la synthèse de matrice phosphocalcique à partir de carbonate de calcium. La synthèse utilisée met en jeu du carbonate de calcium précipité (CCP) de haute pureté comme source de calcium, et du dihydrogénophosphate de potassium comme source de phosphate. L'équation théorique de cette réaction est la suivante :



Le mode opératoire pour sa préparation sera détaillée dans la partie B. Techniques et Méthodes expérimentales.

5) Carbonates de calcium (CaCO_3)

Le carbonate de calcium est un composé ionique qui existe sous six formes allotropiques différentes, classées ici par ordre de stabilité décroissante en solution : la calcite,

A. Revue bibliographique

l'aragonite, la vaterite, le carbonate de calcium monohydraté (CaCO_3 , H_2O) et hexahydraté (CaCO_3 , $6\text{H}_2\text{O}$), ainsi que le CaCO_3 amorphe. La calcite est le polymorphe thermodynamiquement le plus stable du carbonate de calcium. Elle est la forme prépondérante dans la nature et est le constituant principal de nombreuses roches sédimentaires : 99% de la craie, 80 à 90% du calcaire et du marbre [TAD09].

Le carbonate de calcium naturel (CCN) de formule chimique CaCO_3 , est l'un des minéraux les plus répandus sur Terre. Le CCN est issu soit des calcaires, anciens dépôts sédimentaires marins d'origine chimique, soit de craies, anciens dépôts d'origine biologique, ou encore de marbres, calcaires d'origines métamorphiques. A l'état naturel, il possède deux structures cristallines différentes : la calcite et l'aragonite dont les caractéristiques sont détaillées dans le **Tableau 7** [PLU82 ; MOR06].

Tableau 7 : Principales caractéristiques de la calcite et de l'aragonite.

	Calcite	Aragonite
Réseau cristallin	Rhomboédrique	Orthorhombique
Densité	2,71	2,93
Produit solubilité (à 37°C)	$3,31.10^{-8}$	$5,01.10^{-9}$
Dureté Mohs	3,0	3,5
Forme	Stable	Transformée en calcite par chauffage

Carbonate de calcium précipité

Le carbonate de calcium précipité (CCP) est produit en mélangeant du dioxyde de carbone (CO_2) avec de la chaux (CaO) sur la base d'une réaction stœchiométrique dans des conditions soigneusement contrôlées. Le CCP est parfois comparé au CCN. Les principales différences entre le CCP et le CCN sont les suivantes :

- pureté plus élevée du CCP
- contrôle de la morphologie cristalline du CCP
- grain cristallin du CCP plus fin (de l'ordre du nanomètre)
- particules (jusqu'à quelques centièmes de micron)
- contrôle des dimensions de l'agglomérat dans le produit CCP (de l'ordre du micron).

Les propriétés physiques et chimiques du CCP lui confèrent des performances remarquables dans nombre d'applications. Les principales applications du CCP sont le papier, les peintures, les adhésifs, les produits d'étanchéité, les encres, les plastics, le caoutchouc, les produits de soins, les produits pharmaceutiques, et beaucoup d'autres. Le CCP n'est pas seulement une charge mais, dans de nombreux cas, il améliore de manière significative

A. Revue bibliographique

certaines caractéristiques du produit telles que : la blancheur, la résistance aux UV, l'abrasivité, la rhéologie, etc... [EUR07].

Dans notre étude, un CCP de type calcite a été utilisé. Il nous servira de réactif de synthèse de Ca-HA en tant que source de calcium. L'utilisation d'un réactif de haute pureté permettra de servir de base de comparaison par rapport à l'utilisation d'un carbonate de calcium de faible pureté, type CCN. En effet, Chkir [CHK11] a montré une forte similitude au niveau des mécanismes de dissolution-croissance dans la préparation de matrices phosphocalciques à partir de différentes sources de CaCO_3 . Au cours de cette thèse, des études préliminaires sur ces mêmes matrices ont également révélé des comportements similaires en terme de réactivité sur la sorption de solutions synthétiques de plomb [SEB12]. La valorisation de déchets carbonatés issus de procédés industriels en tant que matériau de décontamination apparaît ainsi très prometteur.

II. Fixation de polluants par des Ca-HA

La capacité des matrices apatitiques à jouer le rôle d'échangeurs d'ions a été mise à profit pour une application de dépollution en métaux. De nombreuses études ont vu le jour ces dernières années concernant la rétention de métaux dans les effluents divers [BAI03 ; VER06], la stabilisation des métaux dans les sols contaminés [MA93 ; KRI05] et l'utilisation dans une formulation de barrière perméable réactive (BPR) [RAI12b].

Les différentes études de la littérature se sont focalisées sur la compréhension des mécanismes réactionnels à l'interface solide-liquide entre les métaux et les surfaces phosphocalciques. Ces connaissances revêtent un enjeu majeur pour le développement de nouveaux procédés et/ou matériaux, ainsi que pour la recherche de nouvelles applications. Toutefois, très peu d'études se sont intéressées aux interactions avec la matière organique. Nos travaux se situant dans l'optique d'une application pour le traitement des eaux, nous avons étudié les mécanismes d'interactions de nos matrices apatitiques avec une molécule organique modèle.

Dans cette sous partie, on s'intéresse tout d'abord aux mécanismes réactionnels à l'interface solide-liquide entre des Ca-HA et des solutions mono-métallique. On s'intéressera ensuite aux interactions multi-métalliques et Métal/Matière Organique (ML/MO) avant de présenter les travaux sur la fixation de molécules organiques par des Ca-HA et d'autres matrices minérales.

1) Fixation des ions métalliques par des Ca-HA

a) Généralités

De nombreuses publications portent sur l'étude de la sorption de solutions aqueuses modèles de métaux lourds par différentes matrices Ca-HA. Les différents auteurs se sont intéressés à la sorption de divers métaux comme le Pb, le Zn, le Cu, le Cd, le Co [SMI06 ; CHE97] en solution monométallique et/ou multimétallique. Les expérimentations sont

A. Revue bibliographique

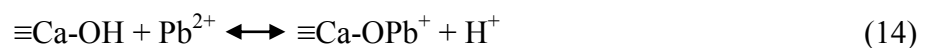
menées à l'échelle laboratoire à partir de ces espèces modèles mais aucune étude n'a été transposée sur un système de traitement des eaux usées réelles. L'impact de la matière organique ou encore des différents polluants minéraux présents dans l'eau n'a ainsi que peu été examiné [FER10 ; WAN09]. Les études se sont principalement concentrées sur les conditions de synthèse de l'hydroxyapatite, aux conditions expérimentales au cours des tests de sorption en réacteur batch et aux mécanismes de fixation mis en jeu. C'est cette dernière information qui apparaît la plus difficile à maîtriser, puisque plusieurs types d'« adsorption » sont susceptibles d'être mis en jeu. Toutefois certains mécanismes de fixation semblent faire aujourd'hui consensus. Ce serait plutôt dans la contribution de chacun de ces mécanismes qu'il existe encore des différences. Ces mécanismes ou leurs contributions apparaissent aussi variables d'un métal à l'autre et ceux-ci pourraient également être impactés au cours de la sorption en présence d'autres types de polluants (organique notamment).

b) Interaction mono-constituant

Dans un premier temps, nous nous intéressons aux études portant sur la rétention du plomb (Pb) et du cadmium (Cd), qui comptent parmi les métaux les plus étudiés en raison de leur haute toxicité qui en font des éléments cibles. On s'intéressera ensuite à la fixation du zinc qui est le métal choisi dans le cadre de cette étude.

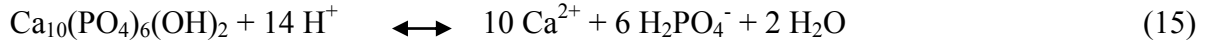
i. Plomb et cadmium

Au cours de sa thèse, Baillez [BAI03] s'est intéressée à la sorption de solutions synthétiques de plomb en solutions aqueuses par différentes matrices Ca-HA (déficiante en calcium, stœchiométrique et excédentaire en calcium). Ces dernières sont préparées en voie humide par la méthode de précipitation à partir de différents sels de calcium et phosphates. La cinétique de piégeage du plomb par ces Ca-HA est décrite comme étant la succession de deux mécanismes. Un premier mécanisme très rapide, de quelques minutes suivi d'un mécanisme beaucoup plus lent jusqu'à atteindre un état d'équilibre correspondant à la saturation de Ca-HA. Cette cinétique d'évolution apparaît comme récurrente dans la majorité des études [FED99 ; COR07]. Concernant le processus de piégeage du Pb, Baillez a clairement identifié un mécanisme de précipitation via la caractérisation du matériau après sorption. Les analyses par DRX ont mis en évidence l'apparition d'une nouvelle phase cristalline chargée en Pb, la pyromorphite de formule brute $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Baillez et al. [BAI07] expliquent la 1^{ère} étape rapide par la complexation en surface de l'ion Pb^{2+} sur les sites $\equiv\text{POH}$ présents à la surface du solide, comme l'avait déjà proposé Mavropoulos et al. [MAV02] suivi d'une 2^{ème} étape de précipitation du Pb consécutive à la dissolution partielle de Ca-HA. Le phénomène de complexation (Eq. 13 et 14) implique la libération de protons H^+ ce qui explique la chute du pH initial. Cette chute est seulement observée pour des concentrations en plomb suffisamment élevées (≥ 2000 ppm [BAI07]). Ensuite le pH remonte progressivement, expliqué par l'étape de dissolution de Ca-HA, constituant la 2^{ème} étape réactionnelle (Eq. 15).

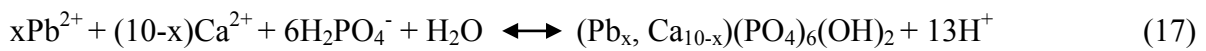
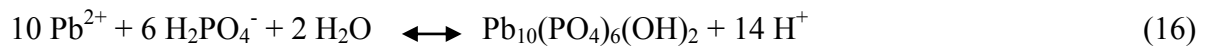


A. Revue bibliographique

A de plus faibles concentrations de plomb, le pH initial augmente, la baisse de pH n'étant plus visible. Cela peut être expliqué par la basicité de Ca-HA (pouvoir tampon) et la dissolution de Ca-HA (Eq. 15) qui prédomine. Au vue de la cinétique de sorption initialement très rapide, les deux mécanismes (complexation et dissolution) peuvent être partiellement concomitants avec une augmentation de pH.



L'utilisation de fortes concentrations de sels métalliques acides favorise également la dissolution de Ca-HA et donc le mécanisme de précipitation (Eq. 16) ou co-précipitation (Eq. 17).



Baillez a également mis en évidence un mécanisme global d'échange équimolaire entre les ions Ca^{2+} et Pb^{2+} [BAI03]. Pour déterminer si l'échange équimolaire est le résultat d'une dissolution-précipitation ou le résultat d'un simple échange d'ions, l'auteur s'est intéressé à la modélisation de la cinétique de piégeage du Pb à partir de différents modèles cinétiques (modèle du 1^{er} ordre réversible ou irréversible, modèle du 2nd ordre irréversible, et modèle de dissolution-précipitation). La confrontation des données expérimentales avec ces modèles a montré que celui décrivant le mécanisme de dissolution-précipitation, développé par Takeushi et al. [TAK90], était le plus proche des points expérimentaux. Le second mécanisme intervenant lors de la réaction du piégeage du plomb par l'hydroxyapatite serait donc principalement lié à la décomposition de l'hydroxyapatite avec libération d'ions calciques (dissolution partielle en surface) suivi instantanément de la formation d'un composé de type $\text{Ca}_{10-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Toutefois, le fait que ce mécanisme soit prédominant ne signifie pas pour autant qu'il soit le seul intervenant lors de l'échange équimolaire entre le plomb et le calcium.

L'étude de la fixation du plomb par des matrices Ca-HA apparaît ainsi comme un cas référence [MAV02 ; BAI07 ; MA93]. En effet, l'identification d'une nouvelle phase après sorption par différentes techniques de caractérisations apparaît comme récurrente contrairement aux autres métaux comme le cadmium et le zinc notamment. L'importante différence de solubilité entre les phases Ca-HA ($K_s = 6,62 \cdot 10^{-126}$) et Pb-HA ($K_s = 3,98 \cdot 10^{-153}$) [ELL94 ; NRI73] peut permettre d'expliquer ces observations. En effet, cette différence peut servir de force motrice à la dissolution de l'hydroxyapatite pour former une nouvelle phase beaucoup plus stable. Cet élément peut renforcer l'hypothèse d'un mécanisme de dissolution-précipitation comme mécanisme important dans la fixation du plomb. Cela serait seulement vrai à pH acide [TAK88].

Zhang et al. [ZHA10] se sont intéressés à l'efficacité d'une Ca-HA nanométrique sur l'adsorption de Pb et de Cd. La cinétique de disparition du Pb, évaluée par le modèle du pseudo-second ordre, est plus lente que celle du Cd (0,005 contre 0,102 g/mmol/h) mais sa

A. Revue bibliographique

quantité fixée à l'équilibre est plus grande (1,17 mmol/g contre 0,57 mmol/g). En s'appuyant sur des modèles mathématiques types Langmuir et sur les caractérisations de Ca-HA par DRX et XPS, Zhang et al. postulent que le mécanisme de sorption prédominant pour le Pb serait la dissolution-précipitation, alors que pour le Cd ce serait la complexation en surface. Les diffractogrammes DRX montrent l'apparition d'une nouvelle phase cristalline dans le cas du plomb contrairement au cadmium. Toutefois, les auteurs signalent la possibilité de substitution du Ca par le Cd du fait de leurs rayons ioniques très proches (0,99Å pour Ca et 0,97Å pour Cd). La détection en surface de Cd et Pb par analyse XPS amène les auteurs à conclure que le phénomène de complexation en surface se produit pour le Cd et peut être aussi pour le Pb. Finalement, ils n'excluent pas l'échange d'ions mais privilégient l'hypothèse d'une complexation en surface en citant les travaux de Fedoroff et al. [FED99] et Marchat et al. [MAR07] qui ont pourtant avancé un mécanisme d'échange d'ions dans le cas du Cd.

Plus exactement, Marchat et al. [MAR07] ont émis l'hypothèse d'une sorption par échange ionique entre les ions Cd^{2+} en solution et les ions Ca^{2+} en surface de Ca-HA suivie d'une étape de germination d'une apatite calco-cadmée du type $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$. La croissance de cette nouvelle phase s'effectuerait par apports successifs des ions Cd^{2+} provenant de la solution vers la surface et de la dissolution locale de Ca-HA entraînant le relargage de Ca^{2+} , PO_4^{3-} et OH^- [MAR05]. Les auteurs ont également évoqué la possibilité d'une diffusion seulement dans les couches superficielles des grains du sorbant. De manière plus affirmative, Fedoroff et al. [FED99] ont évoqué la diffusion dans la phase solide en plus de l'échange ionique, comme mécanisme de fixation du cadmium. Pour cela, ils se sont appuyés sur l'étude cinétique menée à différentes températures et par la caractérisation par ligne microfaisceau d'analyse PIXE (Proton Induced X-Ray Emission) ou microsonde nucléaire du sorbant dopé. Ils ont ainsi exclu les phénomènes de complexation de surface et de précipitation en s'appuyant sur la différence de rayons ioniques entre le Cd et le Pb. La diffusion serait ainsi l'étape limitante. Ils ont nuancé leur propos en expliquant que la dissolution-précipitation peut se produire sous certaines conditions protocolaires de sorption du Cd [MCG01].

Dans une étude antérieure, Jeanjean et al. [JEA94] se sont intéressés à l'analyse cristallographique après sorption du Cd. Malgré la non altération de la structure, ils ont expliqué que le Cd est exclusivement localisé sur les sites Ca(II) de l'apatite. Les auteurs ont estimé que cette distribution sur site est spécifique à l'adsorption en s'appuyant sur les travaux de Nounah et al. [NOU92] qui ont indiqué que le Cd occupe les deux sites de Ca (Ca(I) et Ca(II)) lors de la préparation d'une solution solide Cd-Ca-HA. Le tunnel Ca(II) de l'axe hélicoïdal de la structure apatitique a ainsi été suggéré comme la principale voie de diffusion [FED99]. Dans l'optique d'une application en traitement des eaux, Mandjiny et al. [MAN98] ont étudié la séparation solide-liquide d'une suspension d'apatite chargée en Cd par la technique de floculation. Cette phase critique pourrait en effet poser un problème technique, particulièrement pour des sorbants avec des particules de petite taille.

A. Revue bibliographique

ii. Cadmium et zinc

Schwartz et al. [XU94] ont avancé quant à eux l'hypothèse d'une complexation en surface dans le cadre de la sorption de Cd et Zn. Ils se sont appuyés sur l'étude du contrôle du pH qui indique une déprotonation de la surface de Ca-HA par effet de complexation avec les métaux, l'échange ionique à proprement parler ne mettant pas en jeu de protons. En effet, ils ont exclu la possibilité d'un simple échange d'ions entre les métaux et le Ca sur Ca-HA en démontrant que la concentration de Ca en solution n'augmente pas proportionnellement à la quantité de métaux lourds adsorbée sur des expérimentations réalisées à différents pH (de 5,8 à 6,6). Les mécanismes d'adsorption impliquent donc une production de protons en solution. Le phénomène de complexation (Eq. 13 et 14) est compatible, ainsi que la co-précipitation (Eq. 17) qui est révélée par un changement significatif de la concentration en solution des ions Ca et P. En effet, la production de protons peut également s'expliquer par la réaction de co-précipitation de Zn^{2+} et Cd^{2+} avec Ca^{2+} et le phosphore en solution. Néanmoins, la caractérisation post-adsorption ne montre pas l'apparition de nouvelles phases. Il faut préciser que la probabilité que ce mécanisme soit effectif est augmentée par la dissolution préalable de Ca-HA de 24 heures avant les expériences de sorption. En effet, cette pré-dissolution a montrée qu'une quantité assez importante d'ions P et Ca passent en solution au cours du temps, et ce de manière non congruente. En s'appuyant sur la cinétique de disparition du P en solution, les auteurs ont indiqué que la co-précipitation du Cd est plus importante que pour le Zn. Ils ont expliqué ainsi le fait que l'on fixe une plus grande quantité de Cd^{2+} que de Zn^{2+} .

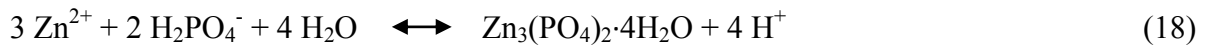
Corami et al. [COR07 ; COR08a ; COR08b] se sont récemment intéressés à la sorption de différents métaux (Cd, Zn, Cu, Pb) par une Ca-HA synthétique en système mono-métallique, bi-métallique et multi-métallique. Dans le cas des études mono-métallique la fixation de Zn et de Cu a été expliquée par une étape rapide de complexation de surface suivie d'une dissolution partielle de Ca-HA et d'un échange ionique avec Ca. La résultante serait la formation d'une nouvelle phase de Ca-HA chargée en ML, de formule brute $\text{ML}_x\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Une fois encore, la caractérisation par DRX et MEB n'a pas permis la détection et l'identification de nouvelles phases après sorption ou de changement morphologique. Néanmoins, l'analyse EDS a confirmé la présence de MLs en surface. Dans leur dernière étude [COR08b], la caractérisation par analyse structurale EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) sur une Ca-HA dopée au Cu a révélé la présence du Cu sur les sites Ca(II) de Ca-HA avec une distance interatomique sensiblement diminuée que les auteurs ont relié à un effet de relaxation dû à la différence entre les rayons ioniques des ions Ca^{2+} (0,99 Å) et Cu^{2+} (0,73 Å). Qualitativement les spectres montrent un seul pic de coordination correspondant à la liaison Cu-O. La non modification de la structure de l'apatite chargée en Cu, ont amené les auteurs à conclure que la sorption du métal se produit sur les sites de surface par substitution des ions H^+ (complexation en surface sur les sites $\equiv\text{POH}$) et Ca^{2+} (échanges d'ions avec formation d'une Ca-HA chargée en Cu), avec une faible probabilité de fixation du Cu sur les sites Ca de la structure interne du cristal.

A. Revue bibliographique

iii. Zinc

Concernant plus spécifiquement le zinc, il apparaît des mécanismes plus proches du cadmium que du plomb [XU94 ; LEE05]. Dans les travaux de Lee et al. [LEE05], pour de faibles concentrations initiales en zinc (< 49 ppm), la formation de précipité de zinc n'a pas été mise en évidence. Par contre, pour de plus fortes concentrations (> 49 ppm), la présence d'hopeite $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été détectée en conditions acides, alors qu'en conditions alcalines, la formation de ZnO et d'hydrozincite $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ a été favorisée. Il est à noter que les expériences ont été réalisées après la mise à l'équilibre de la suspension de Ca-HA en système ouvert à l'air. Les auteurs se sont appuyés sur des analyses EXAFS pour confirmer la présence de ces différents précipités. Ils ont également mis en avant le mécanisme de complexe de sphère interne entre le zinc et la surface de Ca-HA. L'augmentation de la capacité de sorption entre un pH de 4 et un pH de 5 a été expliquée par la diminution de l'effet de compétition entre les protons H^+ et le zinc pour les sites de complexation sur les groupes fonctionnels de surface de Ca-HA.

Chen et al. [CHE97b] se sont quant à eux intéressés spécifiquement à l'effet du pH sur la sorption de Zn, Pb et Cd. Dans le cas du zinc, ils ont évoqué également la formation de la phase hopeite $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ à pH acide (Eq. 18) et ZnO à pH alcalin (Eq. 19).



L'absence de smithsonite ZnCO_3 a été justifiée en s'appuyant sur les travaux de Zachara et al. [ZAC91] qui ont travaillé sur l'étude de sorption de divers métaux divalents sur la calcite CaCO_3 . La formation de ZnCO_3 ne serait cinétiquement pas favorable comparé à d'autres métaux comme le cadmium.

Dans leurs travaux sur la sorption/désorption du zinc et du cadmium par différentes matrices apatitiques, Peld et al. [PEL04] ont révélé qu'il n'y a pas d'influence du pH sur la sorption pour une gamme allant de 4 à 7. La capacité de sorption mesurée sur cette gamme a été trouvée constante et maximale pour les matrices apatitiques qui présentent une grande surface spécifique, dans les conditions opératoires étudiées. Pour l'expliquer, les auteurs ont mis en avant la faible solubilité de l'apatite (moins de 1% pour des pH > 4). A pH 2, la sorption est largement diminuée due à la solubilité importante de l'apatite (80-100%). A partir d'un pH de 3 (4-7% de solubilité), la sorption devient substantielle avant d'atteindre le maximum vers un pH de 4. En s'appuyant sur l'analyse des ratios molaires (Ca en solution/ Zn sorbé) à partir des analyses élémentaires, les mécanismes d'échange ionique et de dissolution-précipitation ont été privilégiés. Le fait que la solubilité du phosphate apatitique ne soit pas affectée par la sorption, sous entendu que la présence de phosphore en solution soit négligeable, de même que la non détection de nouvelles phases par FTIR et DRX renforce leurs arguments. L'analyse des résultats de désorption des matrices dopées au zinc, en présence de nitrate de calcium a montré une réversibilité partielle du zinc (de 26 à 43%). A l'instar de la sorption, la désorption semble d'autant plus complexe puisqu'elle ne révèle pas

A. Revue bibliographique

seulement un échange ionique Zn-Ca, les ratios molaires Zn/Ca variant de 0 à 10. Une adsorption du calcium en surface des apatites semble donc se dérouler en plus de l'échange ionique.

Des travaux concernant l'étude de l'incorporation du zinc dans une matrice apatitique par co-précipitation [TAN09 ; TAM06] ont également désigné les sites Ca(II) comme sites de substitution préférentiels des ions Zn^{2+} . Ils n'ont pas mis en avant la présence d'autres phases riches en zinc autre que dans la structure apatitique. On peut donc envisager que la substitution ionique est possible dans le cadre d'une sorption de zinc. La variation des paramètres de maille de la structure cristalline est principalement attribuée à la différence de rayon ionique entre le zinc (0,74Å) et le calcium (0,99Å). Le phénomène de diffusion, facilité par la présence de lacunes au sein de la structure apatitique, a aussi été évoqué dans certains travaux [MAT10 ; LI08]. La présence de lacunes est favorisée pour les systèmes amorphes où l'arrangement des atomes n'est pas encore optimal. Ils font ainsi l'hypothèse de la présence d'éléments traces retrouvés dans les minerais de phosphates par ce mode d'incorporation.

Les travaux sur la sorption du zinc sont parfois contradictoires ou complémentaires. Certains auteurs [XU94 ; PEL04] considèrent des mécanismes de sorption proches de ceux du cadmium (échange ionique), en relation avec leurs rayons ioniques. D'autres [LEE05 ; CHE97b ; STO09] mettent en avant la formation de nouvelles phases cristallines hautement chargées en zinc.

iv. Autres considérations

La majorité des études présentées jusqu'à présent traitaient de l'étude de la réactivité et des mécanismes réactionnels à partir de matrices apatitiques synthétiques. Il existe également de nombreux travaux utilisant des matrices apatitiques naturelles ou modifiées [CHE97a ; CHE97b]. Il s'agit essentiellement de roches phosphatées (*phosphate rock*) issues des minerais. Classiquement, elles sont modifiées ou traitées par attaque à l'acide nitrique. Il peut s'agir également d'os d'animaux ayant subi un traitement de combustion [DEY03]. L'analyse de ces travaux montre que leur réactivité est très bonne. Certains d'entre eux sont présentés dans le **Tableau 8**. D'autres auteurs se sont intéressés à la réactivité de matrice apatitique synthétisée à partir de déchets carbonatés à recycler [HAS07 ; SEB12]. Ces dernières apparaissent très prometteuses compte tenu de leur forte réactivité.

A. Revue bibliographique

Tableau 8 : Capacité de sorption de différentes matrices Ca-HA (Ca-HA = matrice synthétique ; Ca-HA-r = matrice issue de déchets à recycler ; MP = Minerai Phosphate ; MPA = Minerai Phosphate Activé).

Métal	Ca-HA	Q mg/g (mmol/g)	Références
Plomb	Ca-HA-r	500 (2,41)	[HAS07]
	Ca-HA-r	476 (2,30)	[SEB12]
	Ca-HA	450 (2,17)	[BAI07]
	Ca-HA	676 (3,26)	[SMI08]
	MP	29 (0,14)	[CAO04]
	MP	13 (0,06)	[ELO08]
	MPR	15 (0,07)	
Cadmium	MP	10 (0,09)	[ELO08]
	MPR	14 (0,12)	
	Ca-HA	68 (0,60)	[SMI08]
	Ca-HA	38 (0,34)	[MAR07]
	Ca-HA	67 (0,6)	[FED99]
	Ca-HA	170 (1,51)	[COR07]
	Ca-HA	65 (0,58)	[PEL04]
Zinc	MP	5 (0,08)	[CAO04]
	MP	9 (0,14)	[ELO08]
	MPR	12 (0,18)	
	Ca-HA	38 (0,57)	[SMI08]
	Ca-HA	77 (1,17)	[COR07]
	Ca-HA	33 (0,5)	[PEL04]
	Ca-HA	102 (1,56)	[SHE07]

La comparaison des différentes valeurs (**Tableau 8**) est à nuancer car elles dépendent de nombreux facteurs comme le temps et la température, les propriétés physiques du sorbant ou les conditions opératoires (concentration initiale en métal, quantité de sorbant, pH...). Toutefois celles-ci correspondent aux capacités maximales de sorption obtenues par le tracé des isothermes de sorption. Les temps de réaction sont de 24 heures et les expériences sont réalisées à température ambiante.

A. Revue bibliographique

L'analyse bibliographique montre que les mécanismes de fixation des éléments métalliques par une Ca-HA restent déterminés par des phénomènes de surface. Ainsi, une des caractéristiques qui apparaît prédominante est la surface spécifique liée à la taille des particules et à leurs porosités [VER06 ; VER07 ; PEL04 ; MAR05 ; CHE97a]. Hadioui et al. [HAD08] ont travaillé à partir d'apatite sous forme de granules et un système de sorption en continu (essai colonne). Ils ont très bien illustré l'importance de la porosité de ces particules sur la capacité de rétention du plomb. En effet, la porosité et la température de calcination, sont deux paramètres qui influent fortement la surface spécifique et donc la capacité et cinétique de sorption. Les travaux de Stotzel et al. [STO09] ont également mis en relation la cristallinité et la surface spécifique avec la capacité de rétention de différents MLs (Pb et Zn) à partir de matrices Ca-HA synthétiques. La conclusion est la même à chaque fois, à savoir qu'une faible cristallinité est associée à une surface spécifique élevée et de ce fait, engendre une plus grande réactivité.

Outre le fait que les matrices apatitiques doivent avoir une porosité interne élevée, d'autres paramètres peuvent être déterminants sur la sorption comme :

- Etre faiblement cristallin ou amorphe (solubilité accrue et surface réactive)
- Avoir une structure lacunaire (sites de sorption disponibles et voie de diffusion)
- Avoir des ions carbonates substitués (libération de sites de sorption plus aisée)
- Ne pas avoir de substitution par le fluor (solubilité plus faible)

En ce qui concerne l'influence des anions en solution sur la capacité de sorption, Ma et al. [MA94] ont montré que les ions NO_3^- , Cl^- , F^- et SO_4^{2-} n'ont pas d'influence sur les capacités de sorption du plomb par une matrice Ca-HA. Par contre, les ions CO_3^{2-} diminuent cette capacité par effet tampon sur le pH. Peld et al. [PEL04] ont montré que le pH n'avait pas d'influence sur la capacité de sorption du zinc sur une gamme allant de pH 4 à 7. De la même manière, les ions Cl^- et NO_3^- utilisés en tant que sels de zinc pour les expérimentations n'ont pas montré d'impact sur la sorption. Contrairement aux ions Cl^- , F^- , SO_4^{2-} et CO_3^{2-} qui sont susceptibles de s'incorporer dans la structure apatitique, les ions NO_3^- apparaissent relativement inertes vis à vis de l'apatite.

v. Conclusions

Il ressort de ce point bibliographique, que les mécanismes réactionnels impliqués dans la sorption de métaux divers par une Ca-HA sont multiples. Les principaux sont : la complexation de surface, la dissolution-précipitation, la co-précipitation, l'échange ionique et la diffusion.

Les métaux les plus étudiés sont le Pb et le Cd, et dans une moindre mesure, le Zn et le Cu. Le comportement de ces derniers, au niveau mécanistique, sont plus proches du Cd que du Pb. Pour l'expliquer, il est souvent mis en relation la différence de rayon ionique entre ces métaux et également, pour mettre en exergue un processus de diffusion plus aisée pour les petits rayons ioniques :

A. Revue bibliographique

$$R_{Cu}^{2+} (0,72\text{\AA}) < R_{Zn}^{2+} (0,74\text{\AA}) < R_{Cd}^{2+} (0,97\text{\AA}) < R_{Ca}^{2+} (0,99\text{\AA}) < R_{Pb}^{2+} (1,20\text{\AA})$$

Toutefois cela n'est pas vérifié, puisque le plomb qui présente un rayon ionique important, est le métal qui s'immobilise le mieux (**Tableau 8**). La diffusion ne serait donc pas un mécanisme important dans la fixation.

La détection de nouvelles phases après sorption est également utilisée pour justifier un mécanisme de dissolution-précipitation ou co-précipitation prédominant. On a pu voir que ce mécanisme était fortement dépendant de la concentration initiale en métal et du pH, en particulier dans le cas du zinc et du plomb. Cela montre la prédominance du pH dans la sorption, qui impacte directement sur la solubilité des phosphates.

Les mécanismes de complexation de surface peuvent être soulignés par l'observation d'une chute du pH initial. Il s'agit en fait d'un échange ionique protons H^+ - métal M^{2+} qui peut engendrer la dissolution locale d'ions calciques et la formation en surface d'une nouvelle phase riche en métal. La distinction entre complexation de surface et échange ionique peut être ambiguë. Les deux mécanismes peuvent être similaires si l'on considère un mécanisme global ou différent si on considère un échange ionique qui n'implique pas d'échange de protons dans la réaction. Ce dernier point peut être favorisé par la présence de lacunes dans la structure apatitique.

Le pH dans les différentes études est rarement contrôlé et est donc généralement acide. Cela induit des mécanismes de dissolution et également de complexation de surface car le pH est alors inférieur au pH_{pzc} [WU91]. Il en reste que tous ces mécanismes sont envisageables et peuvent avoir lieu de manière concomitante ou entremêlé. Leurs contributions peuvent aussi être variables suivant le type de métal, les conditions opératoires (pH, concentration en métal et en Ca-HA...) et les caractéristiques de la matrice Ca-HA (surface spécifique, propriétés de surfaces, cristallinité, présence d'impuretés, solubilité...). Il apparaît donc comme étape déterminante la caractérisation précise de la matrice Ca-HA de départ.

La réactivité apparaît élevée pour une large variété de matrices Ca-HA qu'elles soient d'origines synthétiques ou naturelles (**Tableau 8**). Cela prouve la viabilité de l'utilisation de ce type de matériau en dépollution. Beaucoup d'études ont conclu sur une application envisageable dans le traitement des eaux, mais aucuns travaux n'ont encore été publiés dans ce sens.

Dans le cas d'une application en traitement des eaux, il reste le facteur d'interaction avec la matière organique à approfondir. La complexité de cette matière, compte tenu du nombre de molécules et de leurs variétés reste un challenge majeur pour l'appréhension des modes d'interactions. Quelques études sur ce sujet seront abordées dans la partie Interaction ML-MO. Ce sera un facteur non négligeable à prendre en considération pour la mise en place à l'échelle pilote ou procédé d'un traitement à base de Ca-HA. D'autres aspects techniques seront également à prendre en considération comme celui de la floculation/décantation.

c) Interaction multi-constituant

La compétitivité de sorption entre les différents métaux est un point particulier à prendre en considération dans l'optique d'un procédé d'épuration d'eaux usées. Aussi les études présentées traitent pour quelques unes, de la sélectivité et de l'effet d'interaction des métaux entre eux.

Zhang et al. [ZHA10] ont étudié un système bi-métallique Cd et Pb et ont montré une diminution de la sorption dû à un effet de compétitivité négatif. Toutefois, il est noté que l'effet inhibiteur du Pb sur la sorption du Cd est plus important que celle du Cd sur le Pb. Corami et al. [COR07 ; COR08a] sont arrivés aux mêmes conclusions sur l'étude d'un système bi-métallique (Cu et Zn) et multi-métallique (Cu, Zn, Cd et Pb). Dans ce dernier cas, la capacité de rétention du Cd subit une diminution de l'ordre de 63-83% selon la concentration initiale en comparaison avec le système mono-métallique. Corami et al. ont attribué cette baisse de capacité à un effet de compétition entre les métaux. Au sein d'un système mono-métallique seule une compétition interne (entre les ions d'un même métal) et une compétition avec les protons H^+ pour les sites de sorption affectent la capacité de rétention. Tandis que dans le cas d'un système multi-métallique, une compétition entre les différents métaux se déroule en plus que ce soit pour la précipitation ou les sites de sorption.

Dans le cas de l'étude du système bi-métallique (Cu et Zn) [COR07], les données expérimentales ont montré que le Cu est fixé en quantité plus importante que le Zn (1,51 contre 1,17 mmol/g) pour la sorption mono-métallique alors que c'est l'inverse pour le système bi-métallique (0,38 contre 0,87 mmol/g). La sorption du Cu est diminuée de 75% et celle du Zn de 26%. Dans le cadre de l'étude d'un système ternaire (Pb, Cu et Zn) avec une Ca-HA naturelle, Cao et al. [CAO04] ont trouvé un résultat opposé. La capacité de sorption diminue de 15, 48 et 76% pour le Pb, Cu et Zn respectivement.

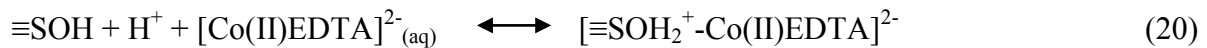
Smiciklas et al. [SMI08] proposent une sélectivité qui suit l'ordre suivant : $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$. L'évolution du pH_{pzc} des apatites dopées avec ces mêmes métaux suit un ordre différent : $Cd^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+}$. Les auteurs ont attribué cette différence dans l'évolution du pH_{pzc} à une contribution plus faible d'un mécanisme de sorption spécifique du plomb. Cela signifie que les phénomènes de sorption ou de complexation de surface sont des mécanismes moins importants, dans le cas du plomb. Ceci apparaît cohérent avec la littérature où un mécanisme de dissolution-précipitation semble majoritaire. Cao et al. [CAO04] ont abondé dans le même sens en s'appuyant sur des essais de désorption.

d) Interaction ML-MO

Quelques études relativement récentes, s'intéressent aux interactions des métaux avec la matière organique et son impact sur la sorption par une Ca-HA. Smiciklas et al. [SMI06] ont étudié un système Ca-HA/ML avec du cobalt comme métal de référence. L'introduction d'un fort séquestrant, à savoir de l'EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique) entraîne une diminution du pourcentage de cobalt fixé. La complexation du cobalt par l'EDTA limiterait l'affinité pour la surface du sorbant apatitique. Toutefois en s'appuyant sur les travaux de

A. Revue bibliographique

Zachara et al. [ZAC95], le cobalt complexé s'adsorberait partiellement par coordination de surface suivant l'équation 20 décrite pour une surface basique de goethite :



De la même manière, Fernane et al. [FER10] ont étudié la sorption du Cu par une apatite synthétique et naturelle en présence de différents ligands organiques. Les tests ont été réalisés en flux continu par essai colonne. La concentration en cuivre sorbé pour les deux apatites considérées diminue rapidement et dramatiquement en présence d'EDTA (de 100 à 10%) et également en présence de glycine et d'éthylènediamine (de 100 à moins de 50%) qui sont des complexants « moins fort » que l'EDTA. A l'aide des constantes de complexation métal-ligand issues de la base de données IUPAC et des diagrammes de spéciation des espèces en fonction du pH, les auteurs ont montré que c'est bien le Cu(II) « libre », sous forme non complexé, qui s'adsorbe à la surface des grains de Ca-HA. Il existe une corrélation entre la quantité de Cu sorbé et la quantité de Cu « libre » en solution. Il est donc mis en avant le rôle majeur des complexes de surface dans la fixation des métaux par des Ca-HA et renforce ainsi l'hypothèse d'une complexation de surface comme premier mécanisme de sorption.

Wang et al. [WAN09] se sont intéressés aux mêmes types de système Ca-HA/Cu en présence d'EDTA et également avec différents acides carboxyliques de faible poids moléculaires : acide malique, succinique, citrique, oxalique, acétique et tartrique. L'observation est similaire, la capacité de sorption diminue en présence de ces molécules organiques et ce en relation étroite avec les constantes de complexation Cu/MO. Les auteurs ont postulé que plus la liaison Cu/MO est forte, c'est à dire plus la constante de complexation est élevée, plus la sorption est réduite. Dans le cas des acides carboxyliques, les auteurs ont expliqué qu'en théorie, ceux-ci peuvent influencer la sorption de trois manières :

- La sorption de ces acides organiques augmente la charge négative en surface du solide et donc améliore la sorption du Cu(II)
- La compétition pour les sites de sorption avec le métal doit diminuer la sorption
- Les acides organiques réagissent avec le Cu(II) pour former des complexes Cu/MO, ce qui affecte la spéciation du métal en solution et sa sorption sur Ca-HA.

Une étude récente [DAN12] traite du greffage de molécule organique à la surface des Ca-HA. Il s'agit en l'occurrence de l'acide étidronique, un bisphosphonate (formule chimique : $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_7\text{P}_2$). L'objectif est d'augmenter les propriétés de sélectivité des Ca-HA pour les métaux ou métalloïdes. La caractérisation par DRX et RMN du phosphore a montré qu'il est possible de greffer ce type de molécule et ce de manière assez importante en fonction du temps et de la température du protocole d'imprégnation. La fixation se ferait par décomposition de l'apatite suivie de la formation du sel de calcium de l'acide étidronique. Les premiers résultats ont montré que la rétention de Pb, Cd, Zn, Ni et Cu par ces Ca-HA modifiées est favorisée pour les rayons ioniques élevés. Il s'agira par la suite, d'évaluer la stabilité des métaux piégés par ce type de matrice.

A. Revue bibliographique

Les études des interactions ML-MO sur la sorption avec des matrices Ca-HA montrent que la présence de diverses molécules organiques peut impacter directement sur la capacité de fixation des Ca-HA. C'est bien les métaux sous forme « libre » qui sont les plus aisément sorbés. L'affinité et la labilité décroît ensuite en fonction des constantes de complexation ML-MO. Ces études permettent également de souligner l'importance des réactions de complexation de surface comme mode ou étape de fixation à la surface des Ca-HA. Plus précisément, cette dernière s'apparenterait en fait à des groupements hydrogéo-phosphates [FER10 ; PAN03 ; BEN07] permettant l'échange métal-protons comme étape d'initiation dans la fixation.

2) Fixation de molécules organiques par des Ca-HA

L'intérêt de la rétention de molécules organiques par des matrices Ca-HA dans l'optique d'un traitement des eaux est assez récent. C'est pourquoi les études qui se sont intéressées à l'élimination de polluants modèles dans les eaux à traiter ont choisi presque exclusivement le phénol comme polluant modèle. Néanmoins, on recense d'autres travaux qui traitent des interactions de système apatitique avec diverses molécules organiques, comme des acides carboxyliques de bas poids moléculaires ou d'autres molécules d'intérêt biologique comme les acides aminés.

On s'intéressera dans un premier temps aux études sur la sorption du phénol, qui comptent parmi les études les plus récentes. Ensuite on présentera des travaux qui traitent des interactions Ca-HA/Matière Organique (Ca-HA/MO) en général. Enfin, on terminera en s'intéressant spécifiquement aux mécanismes d'interactions entre des surfaces minérales et le catéchol qui est la molécule modèle choisie pour ce travail.

a) Ca-HA/Phénol

En guise d'introduction, les auteurs justifient le choix du phénol (C_6H_5-OH) comme polluant modèle. Il est mis en exergue la forte production de dérivés phénoliques issue de procédés industriels (pétrochimie, pharmacie, peinture, aciérie, industries du bois...) [ALZ09] et sa haute toxicité même à faible concentration [BAH09]. Les auteurs poursuivent en expliquant que la capacité de rétention des adsorbants inorganiques (argiles, dioxyde de titane, zéolite) est relativement faible à cause de leurs plus faibles surfaces spécifiques comparé au charbon actif. En parallèle, ils mettent en avant la stabilité thermique de certains d'entre eux, permettant ainsi d'envisager une régénération simple et non destructive : lavage par des solvants ou calcination [LIN09]. Dans l'optique d'un traitement des eaux usées, l'intérêt pour des adsorbants qui combinent à la fois des propriétés de rétention de polluants toxiques organiques et minérales est grandissant [BAH09]. Les apatites pourraient se classer dans cette catégorie.

L'approche des travaux récemment publiés [ALZ09 ; BAH09 ; BOU10 ; LIN09] sur la sorption du phénol par des matrices Ca-HA est assez similaire. Les auteurs se sont appliqués majoritairement à comparer la réactivité de différentes matrices synthétiques et/ou naturelles.

A. Revue bibliographique

Les auteurs ont étudié l'effet de la concentration initiale en phénol pour fournir une force motrice importante afin de surpasser la limitation au transfert de masse du phénol entre la phase aqueuse et la surface du solide [ALZ09 ; LIN09]. Celle-ci a été variée de 2 à 400 mg/L. Les capacités maximales atteintes ont été de l'ordre 4 à 10 mg/g [BOU10 ; LIN09 ; BAH09] et 38 mg/g [ALZ09]. Certains auteurs ont parlé de l'utilisation de matrice Ca-HA « poreuse » mais aucune donnée précise n'est communiquée excepté la surface spécifique. Lin et al. [LIN09] se sont appuyés simplement sur des images MET pour montrer la présence d'agglomérats de particules d'une dizaine de nm.

Bahdod et al. [BAH09] se sont intéressés à la sorption de phénol par trois types d'apatites naturelles : une Ca-HA « poreuse » ($S_p = 235 \text{ m}^2/\text{g}$), une Ca-HA cristalline ($S_p = 55 \text{ m}^2/\text{g}$) et une Ca-HA fluorée ($S_p = 35 \text{ m}^2/\text{g}$). Les auteurs ont expliqué la capacité d'adsorption plus importante obtenue pour la Ca-HA poreuse (8 mg/g contre 4 mg/g), du fait de sa plus grande surface spécifique (S_p) et sa quantité importante d'ions labiles en surface. Néanmoins, en ramenant la capacité d'adsorption par rapport à la S_p , la Ca-HA poreuse a présenté alors le taux de sorption le plus faible. Les auteurs ont avancé que les micropores présents dans cette structure apatitique ne sont pas accessibles aux molécules de phénol. La présence de micropores n'a pourtant pas été clairement définie. Globalement, le procédé d'adsorption a été décrit comme suit : le phénol est d'abord adsorbé en surface par interactions chimiques en libérant des ions OH^- . L'augmentation de pH observée (**Figure 10** – [BAH09]) en présence des 3 matrices d'apatites testées indiquerait que cette 1^{ère} étape ne dépend pas seulement de la porosité et de la S_p mais aussi de la disponibilité d'ions OH^- en surface. Il est remarqué sur la **Figure 10** que la quantité d' OH^- libérée est indépendante de la concentration initiale en phénol. Dans le cas de la Ca-HA fluorée (**Figure 10**), l'ajout du phénol a entraîné une faible augmentation du pH, mais la capacité d'adsorption est équivalente à celle de la Ca-HA cristalline. En plus de la chimisorption, il est donc suggéré une adsorption physique à la surface de l'apatite.

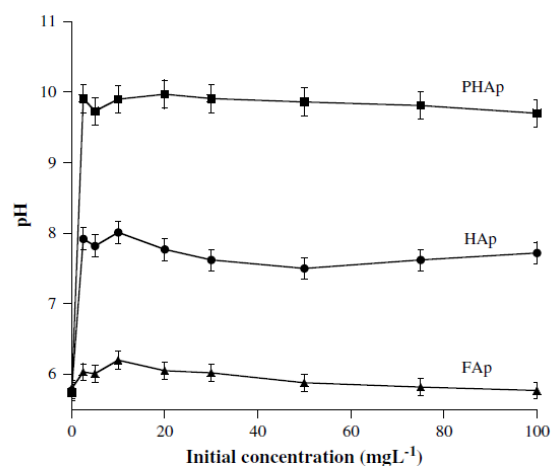


Fig. 3 – Equilibrium pH change with different phenol initial concentration for the three apatite adsorbents.

Figure 10 : Evolution du pH d'une solution de phénol à différentes concentrations en contact avec des matrices apatitiques (PHAp = Ca-HA poreuse ; HAp = Ca-HA cristalline ; FAP = Ca-HA fluorée [BAH09]).

A. Revue bibliographique

Pour Lin et al. [LIN09], la surface de l'adsorbant offrirait un nombre limité de sites de fixation en surface. En comparaison, le charbon actif présente des capacités de sorption maximales de l'ordre de 100-300 mg/g, justifié par des surfaces spécifiques élevées (1000 m²/g) contre 44 m²/g dans leur étude. Les auteurs ont conclu que l'augmentation du pourcentage et de la capacité de sorption avec l'augmentation de la température, indique que la sorption est endothermique et doit impliquer des processus chimiques en plus de ceux physiques. Alzaydien et al. [ALZ09] ont trouvé un résultat inverse. Cela paraît plus cohérent, puisque généralement, l'adsorption est un phénomène exothermique.

En plus du phénol, Bouyarmane et al. [BOU10] se sont intéressés à la sorption de la pyridine (C₅H₅-N) par différentes matrices Ca-HA. Ils ont justifié le choix des polluants modèles en expliquant que la pyridine est traditionnellement utilisée comme molécule sonde pour l'étude de surface acide, tandis que le phénol est un composé modèle pour étudier la formation de liaisons hydrogènes. Les capacités de sorption maximales obtenues pour le phénol et la pyridine ont été respectivement de 8 et 50 mg/g. Ils ont mis en avant la forte capacité de sorption de la pyridine, quelque soit le type d'adsorbant, avec des valeurs comparables au charbon actif (de l'ordre de 50 mg/g). Ils ont indiqué que la capacité de sorption est, en principe, reliée à 3 paramètres principaux : l'accessibilité de la surface de l'apatite, les groupements moléculaires de surface et la nature de l'interaction molécule-apatite. En considérant les molécules étudiées sous formes neutres au pH d'étude (pH 6), ils ont alors postulé que deux types d'interactions sont attendus en surface de l'apatite : la liaison hydrogène avec les sites P-OH, P-O⁻ et les interactions acide-base de Lewis impliquant les ions Ca²⁺.

Globalement, les études cinétiques se sont déroulées sur des temps de réaction de 2 à 3 heures, ce qui est considéré comme suffisant pour approcher l'équilibre. La sorption du phénol serait donc relativement rapide. L'effet du dosage en sorbant Ca-HA a montré une augmentation du pourcentage de sorption du phénol et une diminution de la capacité de sorption à l'équilibre [LIN09 ; ALZ09]. Les auteurs ont expliqué alors qu'il est possible d'éliminer tout le phénol présent en solution à condition d'apporter suffisamment de surface réactive au système. La diminution de la capacité de sorption a été attribuée à l'insaturation des sites réactifs. Les doses de sorbant ont été variées de 1 à 12 g/L dans ces différentes études.

L'effet du pH initial de la solution de phénol est investigué entre 2 et 12. Lin et al. [LIN09] ont indiqué que le pH avant et après adsorption montre qu'il y a une différence de seulement 0,2 unité de pH, quelque ce soit le pH initial. Cela paraît très étonnant compte tenu du pouvoir tampon des apatites. Les résultats ont montré que la capacité de sorption diminue avec l'augmentation du pH, de 2 à 8,2, puis augmente au delà de 8,2. Le maximum de sorption a été atteint pour un pH de 2. Bouyarmane et al. [BOU10] ont trouvé des résultats similaires. En revanche, Alzaydien et al. [ALZ09] ont observé un maximum de sorption à pH 8. Ces derniers ont attribué la baisse du pourcentage de sorption pour des pH alcalins aux répulsions électrostatiques entre les charges négatives de surface de la Ca-HA et les groupements phénolates (pH > pK_a = 9,9). Alors que pour des pH < 8, où le phénol est sous

A. Revue bibliographique

forme non dissociée, les auteurs ont supposé que ce sont les « interactions dispersives » qui prédominent. Les auteurs n'ont pas explicité ce mode d'interaction.

b) Ca-HA/Matière Organique

On recense également quelques travaux avec des systèmes apatitiques en présence d'autres types de molécules organiques. En particulier, les études se sont orientées sur les interactions des Ca-HA avec des acides carboxyliques de bas poids moléculaires. D'autres se sont intéressées à des molécules organiques plus spécifiques à une pollution donnée telles que des colorants ou des pesticides.

Wei et al. [WEI11] se sont intéressés aux interactions entre deux systèmes apatitiques, soit amorphe soit cristallin, et trois acides carboxyliques : acide oxalique (HOOC-COOH), acide citrique ($(\text{HOOCCH}_2)_2\text{-C-(OH)COOH}$) et acide malique ($\text{HOOC-CH}_2\text{-CHOH-COOH}$). Les capacités de sorption ont diminué continuellement avec l'augmentation du pH (de 2 à 10) pour les deux Ca-HA testées. Les auteurs ont justifié la plus forte adsorption de l'acide oxalique (0,5 mmol/g à pH = 2) par sa plus forte affinité avec le calcium, comparé aux deux autres acides (< 0,2 mmol/g à pH = 2). En particulier, il est mis en avant la polarité plus importante de l'acide oxalique qui aura alors plus d'affinité avec une surface d'apatite considérée comme polaire. La Ca-HA amorphe a présenté des capacités de sorption plus fortes mais a également engendré une dissolution en Ca et P, induit par les acides carboxyliques, plus importante comparée à la Ca-HA cristalline. Les auteurs ont attribué cette haute réactivité à un nombre plus important de sites spécifiques pour la sorption. Au cours de la sorption de l'acide oxalique, la dissolution en calcium apatitiques a été trouvée plus faible en solution par rapport aux deux autres acides carboxyliques. Il a été supposé la formation d'un complexe insoluble Ca-oxalate, ce qui pourrait également expliquer la capacité de sorption plus importante par effet de précipitation.

Bengtsson [BEN07] qui s'est intéressé spécifiquement à la dissolution de Ca-HA synthétique en présence d'acides carboxyliques, a choisi comme molécule modèle l'acide malonique ($\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$) et l'acide citrique ($(\text{HOOCCH}_2)_2\text{-C-(OH)COOH}$), connus pour être des exsudats des racines et des microorganismes, et l'acide mellitique ($\text{C}_6\text{-(COOH)}_6$), comme substance modèle qui présente une haute densité de sites carboxyliques caractéristiques de molécules présents dans les sols. Les résultats ont révélé une forte affinité de ces molécules avec les surfaces apatitiques aux pH inférieurs à 8. Au-delà d'un pH de 8, les pourcentages de rétention de ces ligands diminuent sévèrement. Les principaux mécanismes proposés pour leurs fixations sont la formation de complexe de sphère externe à l'interface eau-apatite et des interactions électrostatiques coopératives. Concernant la ré-adsorption de phosphate en solution, il a été mis en évidence une adsorption compétitive avec les ligands organiques ce qui favoriserait une libération de phosphate en solution.

Dans les travaux de Vega et al. [VEG09] sur l'adsorption des acides isomériques fumarique et maléique (HOOC-CH=CH-COOH) par une Ca-HA synthétique, il a été montré que ces molécules sont presque exclusivement fixées en surface du sorbant sous forme de carboxylates. Les maximums de sorption ont été atteints au bout de 35 minutes à des pH de

A. Revue bibliographique

4,1 et 5,2 respectivement pour l'acide fumarique ($pK_1 = 3$; $pK_2 = 4,2$) et maléique ($pK_1 = 1,8$; $pK_2 = 6,1$).

Wei et al. [WEI10] se sont focalisés sur la fixation de nitrobenzène ($C_6H_5-NO_2$) par une Ca-HA synthétique. L'équilibre de sorption a été observé au bout de 1 min. Pour une concentration initiale de 50 ppm en nitrobenzène ($pH = 4$) et un dosage en Ca-HA de 5 g/L, le pourcentage de sorption qui a été obtenu est de 56,6% ($5,7 \text{ mg}^{\text{sorbat}}/\text{g}^{\text{sorbant}}$). Il est mis en avant une sorption maximale à un pH de 2 puis une diminution exponentielle lorsque le pH augmente. Les auteurs ont exclu un mode d'interaction par liaisons hydrogènes en s'appuyant sur les travaux de Qin et al. [QIN07]. Ces derniers ont expliqué que dans ce cas, le maximum de sorption est observé aux alentours du pH_{pzc} , soit à un pH de 7,9 dans cette étude. Les auteurs ont alors privilégié un mécanisme de fixation par interactions hydrophobes entre le nitrobenzène et la surface apatitique. Ils ont exclu des mécanismes d'interaction électrostatique et d'échange ionique en s'appuyant sur le fait que le nitrobenzène est une molécule non ionisable. Il apparaît toutefois qu'un mécanisme par interactions hydrophobes est peu probable puisque la surface d'apatite est plutôt considérée comme polaire.

Par ailleurs, Misra [MIS88] a étudié les propriétés d'adsorption de différentes molécules organiques possédant des groupements hydroxyle et/ou carboxyle. Il a mis en évidence le rôle important des liaisons hydrogènes dans la fixation de ces molécules sur une surface d'apatite hydratée. Cela impliquerait que la force ionique de la solution environnante et les interactions électrostatiques à la surface ne jouent pas un rôle majeur dans le processus d'adsorption. A l'inverse, si on considère une liaison Ca-Ligand en surface de l'apatite, Christl [CHR12] a montré que les ions calcium en solution se fixaient sur des acides humiques d'origine terrestre par liaison électrostatique principalement. La fixation de calcium serait fortement dépendante du pH et de la force ionique de la solution. Dans ce cas, une charge négative en surface des acides humiques est pré-requise (déprotonation des groupes carboxyliques) pour favoriser la liaison avec les ions Ca^{2+} .

Diverses études se sont intéressées à la rétention de molécules plus spécifiques comme des pesticides [ABO01] ou des colorants textiles [BAR08 ; LEM11]. Lemlikchi et al. [LEM11] ont étudié l'élimination d'un colorant industriel rouge (Red 167) par une apatite naturelle dérivée d'os de canard. Après une étape initiale de dissolution à pH acide de l'apatite, ils ont montré qu'il est possible de piéger plus de 50% en masse de colorant, soit environ $1,4 \text{ g}^{\text{sorbat}}/\text{g}^{\text{Ca-HA}}$, par co-précipitation à pH neutre. Barka et al. [BAR08] qui se sont intéressés à l'adsorption d'un colorant bleu (SBL) ont obtenu une capacité de fixation maximale de $0,24 \text{ mg}^{\text{sorbat}}/\text{g}^{\text{Ca-HA}}$. De la même manière que pour l'incorporation des métaux, la co-précipitation permet de piéger de plus grande quantité de polluants qu'une simple sorption, qui est elle gouvernée par des réactions de surface.

c) Ca-HA/MO biologiques

D'attrait plus ancien, de nombreuses études se sont intéressées aux interactions des apatites avec des molécules organiques d'intérêt biologique [BER68 ; KRE77 ; MOR84 ; GAN09]. Il s'agit principalement d'acides aminés ou protéines qui possèdent des

A. Revue bibliographique

groupements carboxyles et amines (arginine, aspartate, glutamate...), et pour certains des groupements hydroxyles (sérine) ou phosphates (phosphosérine). L'intérêt de ces différentes études réside dans la compréhension des interactions que ce soit pour un système biologique (adsorption sélective de glycoprotéines salivaires à la surface des Ca-HA pour lutter contre la déminéralisation de l'émail dentaire) ou pour des systèmes d'élution, séparation ou purification par chromatographie (l'apatite jouant le rôle de phase stationnaire). Parmi ces études, il semble admis un mode d'interaction préférentiel entre la surface apatitique et les groupements carboxyles polaires [BER68 ; KRE77]. La fixation se ferait sur les sites calcium en surface de l'apatite [KRE77]. Les molécules organiques qui comportent des groupements phosphates présenteraient de plus fortes affinités et donc des capacités de rétention plus élevées [KRE77 ; MOR84]. Moreno et al. [MOR84] ont expliqué la plus grande affinité des groupements phosphates pour la surface apatitique, comparé au groupement carboxyle, par leur caractère hydrophile plus prononcé. La faculté des groupements phosphates à déplacer et prendre la place des molécules d'eau à l'interface solide liquide est ainsi proposée.

Une autre étude qui s'est intéressée à l'adsorption de protéines solubles [FUJ06] a mis en évidence des potentialités d'adsorber sélectivement certaines protéines en préparant des apatites dopées au zinc préparées par co-précipitation. L'augmentation de la charge en zinc (de 0 à 6% massique) augmenterait la surface spécifique et diminuerait la taille de pores. Le facteur déterminant a été identifié comme étant la distribution de taille des pores en relation avec la taille des protéines qui sont des molécules à haut poids moléculaires.

d) Ca-HA/Catéchol

En ce qui concerne plus spécifiquement les interactions du catéchol avec des surfaces apatitiques, les études sont peu nombreuses. On s'intéressera donc également aux interactions avec d'autres matrices minérales.

Chirdon et al. [CHI03] ont évalué l'adhésion de catéchol sur une surface d'apatite. Les auteurs se sont appliqués à déterminer le travail d'adhésion de solutions de catéchol et d'autres groupes chimiques sur une surface d'apatite. Les résultats ont montré que le catéchol ou plus généralement les molécules possédant des groupements dihydroxybenzène, présentaient des énergies d'adsorption plus importantes (de l'ordre de 90 mJ/m^2) que celles possédant des groupes alcools, amines et carboxyles (de l'ordre de $60\text{-}70 \text{ mJ/m}^2$). De même, les tracés des isothermes d'adsorption ont révélé une capacité d'adsorption plus élevée pour le catéchol ($35 \mu\text{mol}^{\text{sorbant}}/\text{g}^{\text{sorbant}}$). Il est donc suggéré des propriétés de mouillabilité assez élevée pour des molécules contenant des groupes catéchol, avec une bonne affinité pour les sites de sorption en surface des phosphates de calcium.

Kim et al. [KIM10] qui ont étudié les interactions entre la dopamine et un carbonate de calcium instable, la vaterite, ont mis en évidence un mécanisme de fixation entre le calcium en surface de la vaterite et le noyau catéchol de la dopamine. En effet, la dopamine possède des fonctions hydroxyles adjacents type catéchol, classiquement assimilées aux groupes fonctionnels des biomolécules secrétées par les moules par exemple. Il est donc suggéré une forte affinité du calcium pour les groupements catéchol qui engendrerait alors un retard dans

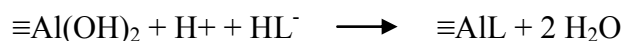
A. Revue bibliographique

la dissolution de la vaterite et la croissance des cristaux de calcite. On pourrait donc envisager une fixation préférentielle du catéchol sur les sites calcium en surface d'une apatite.

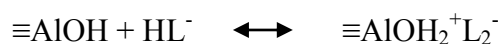
Moriguchi et al. [MOR03] ont présenté des travaux pour élucider les mécanismes d'adsorption d'un colorant rouge, l'alizarine, qui possède une fonction catéchol, sur une apatite synthétique préparée à partir de brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et de carbonate de calcium (CaCO_3). Pour cela, ils se sont appuyés sur l'étude de divers composés de références comme le phénol et des polyphénols (catéchol, résorcinol, hydroquinone). Les résultats ont montré une faible affinité de ces molécules pour l'apatite. Seul le catéchol et l'hydroquinone, qui sont les isomères ortho et para du dihydroxybenzène, ont présenté une légère affinité en conditions basiques (37 et $42 \mu\text{mol}^{\text{sorbant}}/\text{g}^{\text{sorbant}}$). La configuration géométrique des deux groupements $-\text{OH}$ jouerait un rôle significatif sur l'adsorption d'ortho et para dihydroxybenzène par l'apatite, tout comme le pH avec une déprotonation d'au moins un groupement $-\text{OH}$ qui impliquerait ainsi un mécanisme de chélation avec le calcium apatitique en surface. Moriguchi et al. [MOR10] ont confirmé ce mécanisme de chélation en utilisant une apatite traitée au fer.

McBride et al. [MCB88a] ont montré que l'adsorption du catéchol sur différentes alumines se faisait par formation d'un chélate bidentate 1:1 avec les groupes $\equiv\text{AlOH}$. La présence de phosphate en solution diminuerait largement la quantité de catéchol fixée par effet de compétition sur les sites de sorption. Plus généralement, les travaux sur la fixation de molécules organiques sur des surfaces minérales [MCB88a ; NOR97] mettent en avant deux modes de fixation :

- Un complexe de sphère interne (inner sphere) où le ligand (L) organique remplace l'eau (ou l'hydroxyde) à l'interface solide-liquide :



- Un complexe de sphère externe (outer sphere) où le ligand organique se fixe autour du complexe d'hydratation de surface :



Aussi, il apparaît que l'affinité de molécules comme le catéchol avec une surface oxyde minérale dépend du type de métal. Kummert et al. [KUM80] et Geffroy et al. [GEF99] sont arrivés aux mêmes conclusions, à savoir que l'adsorption à la surface d'un oxyde minéral (Al_2O_3 ou CaCO_3) suit la même tendance que la stabilité des complexes en solution avec les métaux considérés. A partir des constantes de complexation métal-ligand, il serait donc possible de prévoir l'affinité du ligand sur une surface minérale qui contiendrait le métal en question.

Un paramètre qui apparaît alors déterminant serait le pH puisque celui-ci va influencer directement sur la déprotonation ou non des groupements types $-\text{OH}$ ou $-\text{COOH}$. Dans le cas du catéchol qui présente un premier $\text{pK}_{\text{a}1}$ élevé (9,3), la forme déprotonée apparaît seulement à partir d'un pH basique. Aussi plusieurs études ont démontré qu'additionnellement à une

A. Revue bibliographique

adsorption par complexation, il pourrait exister un effet catalytique sur l'oxydation et la dégradation du catéchol, sous certaines conditions [MCB87 ; LAR80]. De manière analogue au processus de complexation, cet effet catalytique sur la dégradation du catéchol pourrait intervenir en solution ou à la surface d'un solide [MCB88b]. Pour démontrer cela, les auteurs se sont appliqués à mesurer la consommation d'oxygène dissous en solution [MCB88b ; LEB07]. En particulier, Lebedev et al. [LEB07] ont mis en avant une consommation accélérée de l'oxygène dissous dans une solution de catéchol auquel on a ajouté du calcium soluble. La présence de calcium ou plus généralement de métaux alcalino-terreux (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) en solution, catalyserait l'auto-oxydation du catéchol. Le mécanisme proposé est une déprotonation additionnelle (à pH équivalent) et/ou anticipée (à partir d'un pH plus « acide ») des groupements catéchol, favorisée par la formation d'un complexe M^{2+} -catécholate. Les auteurs ont précisé ensuite des mécanismes de réactions radicalaires en chaîne. Lebedev et al. [LEB07] ont également montré un effet inverse lors de la présence de zinc soluble dans une solution de catéchol. La consommation d'oxygène dissous est alors ralentie (**Figure 11**). Les auteurs ont expliqué ce phénomène par une liaison de complexation Zn^{2+} -catécholate plus forte que dans le cas du calcium, ce qui limiterait la labilité du groupe catécholate pour l'initiation de la réaction radicalaire.

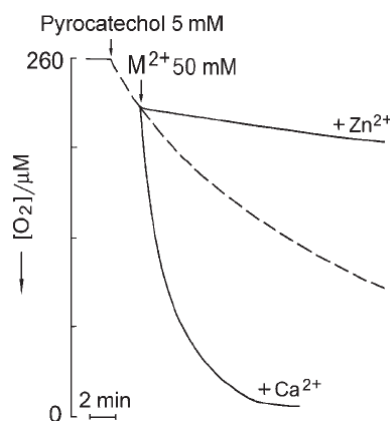


Figure 11 : Effet des ions Ca^{2+} et Zn^{2+} sur l'auto-oxydation du catéchol [LEB07].

La réaction d'auto-oxydation étant assez caractéristique au catéchol, elle reste fortement dépendante du pH. Elle serait presque négligeable jusqu'à un pH de 9 [LEB07]. L'effet du calcium soluble sur la dégradation du catéchol serait visible de manière conséquente dès un pH de 8. McBride et al. [MCB88b] ont toutefois mis en évidence une oxydation catalysée par l'aluminium en condition acide (pH = 5). En particulier, l'aluminium favoriserait la formation de produits colorés type quinone qui pourrait plus facilement polymériser par la suite.

e) Conclusions

De manière générale, les molécules organiques à groupements polaires (carboxyle, hydroxyle) peuvent présenter des affinités plus ou moins marquées pour des surfaces d'apatite. La formation de complexe à sphère externe et/ou interne est suggérée. La déprotonation de ces groupements polaires favoriserait la liaison avec le calcium apatitique de

A. Revue bibliographique

surface. La compétition avec les molécules d'eau (ou les ions hydroxyles à pH basique) présentes à l'interface solide-liquide pourrait limiter la fixation.

De manière analogue à l'adsorption des métaux, la complexation du catéchol sur une surface minérale serait une étape d'initiation. La complexation se ferait par liaison Métal-catecholate et pourrait ensuite réguler sa dégradation en jouant sur sa labilité. Dans le cas du fer et du manganèse, qui sont des puissants agents oxydants, la complexation initiale permettrait l'oxydation de composés phénoliques par transfert électronique [MCB87]. Cette adsorption initiale pourrait donc favoriser ensuite des réactions de dégradation et/ou d'oxydation du catéchol [LEB07]. Celles-ci semblent assez spécifiques au catéchol qui présente une propension importante à l'auto-oxydation et à la formation de produits polymériques, particulièrement en milieu alcalin. On a donc pu voir que l'adsorption du catéchol sur des solides était envisageable et que, potentiellement, ce phénomène est visible par spectrométrie infrarouge [GUL10].

III. Sorption aux interfaces solide-liquide

Dans cette partie, nous présentons les diverses définitions, concepts et représentations des interfaces solide-liquide ainsi que les différents mécanismes de sorption mis en jeu à ces interfaces. Nous décrivons également les mécanismes de transport susceptibles d'intervenir dans le processus de sorption et quelques modèles cinétiques.

1) Enjeu de l'étude des processus de sorption

Le terme « sorption » est par définition un terme général décrivant le transfert, l'attachement ou la cohésion d'une espèce en solution sur une surface solide existante. Le processus aboutissant est le transfert du soluté présent dans un liquide vers un solide immergé dans celui-ci.

Les processus de sorption interviennent directement dans de nombreux procédés industriels (chimiques, miniers,...). Aussi, la connaissance des phénomènes de rétention (adsorption, échange...) entre les minéraux et leur milieu ambiant est nécessaire pour la compréhension des mécanismes mis en jeu dans des domaines aussi variés que la catalyse, la nucléation et la croissance sur support, la passivation des matériaux, l'altération des minéraux, la gestion et le contrôle de la qualité des eaux, la neutralisation de certains déchets [WEI02 ; DUC02]. En effet, la résolution des problèmes pratiques fait appel à la compréhension des concepts fondamentaux régissant les phénomènes d'interactions à l'interface solide-liquide. La connaissance de la thermodynamique de l'équilibre des phases est indispensable pour la mise en œuvre de processus industriels notamment aux niveaux des impacts environnementaux (protection des eaux, gestion intégrée des rejets solides et liquides,...).

Les interfaces solide-liquide jouent un rôle déterminant dans le devenir et le comportement des éléments majeurs ou à l'état de traces dans ces différents systèmes. Beaucoup de réactions naturelles sont régulées, accélérées ou ralenties par des processus de surface et tout particulièrement les interfaces phases minérales-eau. Les interactions entre les

A. Revue bibliographique

espèces dissoutes en milieu aqueux et les surfaces solides sont caractérisées par les propriétés chimiques, physico-chimiques et physiques de l'eau, des espèces dissoutes et des surfaces. Pour comprendre les mécanismes de rétention des espèces en solution à l'interface solide-solution, il importe donc de connaître les propriétés superficielles du solide [DUC02].

Aussi, les procédés de sorption ne représentent pas les technologies les plus courantes d'élimination de la pollution métallique dans les eaux usées. Leur application est toutefois envisagée pour éliminer spécifiquement certains composés (par exemple l'élimination d'arséniate par des hydroxydes d'aluminium et de fer sous forme solide) ou réaliser un traitement d'affinage post-précipitation permettant d'atteindre les seuils réglementaires de rejet (utilisation de charbon actif en grains pour éliminer Hg, Cd, Ag ou Pb) [FAU12].

L'étude de sorption va nous permettre de mieux comprendre et appréhender les phénomènes d'interactions en phase aqueuse, de molécules inorganiques (métaux) et de molécules organiques (MON, micropolluants polluants émergents...) sur des matrices minérales apatitiques. Ces données pourront ainsi servir de base à la compréhension de systèmes plus complexes impliquant ces trois composantes par exemple : Métaux – MO – Apatite.

2) *Processus de sorption*

a) Définitions et généralités

La sorption est l'addition ou la liaison de certains composants d'un gaz ou d'un liquide à la surface d'un solide actif. A l'échelle microscopique il s'agit d'atomes, d'ions ou de molécules simples. Le solide est appelé **sorbant** et la substance qui se fixe est le **sorbat**.

Il existe deux types de sorption qui diffèrent par les énergies mises en jeu et par leur nature :

- La **physisorption** due à des interactions interatomiques (de type liaison hydrogène), intermoléculaires (interaction de type Van der Waals) ou bien électrostatiques. Ces interactions sont le plus souvent réversibles et d'une intensité faible ou modérée (< 100 kJ/mol).
- La **chimisorption** implique la formation de liaisons chimiques qui se traduit par un partage d'électrons (liaisons covalentes ou donneur-accepteur) ou un transfert complet d'électrons (liaisons ioniques), entre deux atomes (entre le sorbant et le sorbat). Ces liaisons sont sélectives quant au site de sorption et peuvent être irréversibles. La chimisorption met en jeu des énergies de l'ordre de 100 à 400 kJ/mol.

Ces différents types de sorption ne s'excluent pas mutuellement et on peut trouver ces deux types de liaisons pour un même système sorbant-sorbat donné.

b) Equilibres de sorption

L'efficacité d'une sorption dépend en grande partie de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe la capacité maximale qui peut être atteinte dans des conditions opératoires définies. Les équilibres de sorption permettent de quantifier la distribution du sorbat entre la phase liquide et la phase solide à l'équilibre et au cours de la sorption. Ainsi, les isothermes de sorption obtenus expriment la relation spécifique entre la concentration du sorbat et son degré d'accumulation à la surface du sorbant à température constante. Ils sont généralement représentés sous forme graphique en traçant la variation de Q en fonction de C avec :

- Q , la concentration du soluté fixée sur la phase solide, exprimée en fonction de la masse de solide sec ($\text{mg}^{\text{soluté}}/\text{g}^{\text{substrat}}$).
- C , la concentration du soluté restant en phase aqueuse, exprimée en fonction du volume de liquide ($[\text{soluté}] \text{ mg/L}$).

Les équilibres de sorption ou isothermes de sorption sont confrontés avec des modèles théoriques permettant ainsi de quantifier et prédire les capacités de sorption. Les modèles les plus connus et les plus largement utilisés dans la littérature sont les modèles de Langmuir et Freundlich [BAI03 ; SHE07 ; ZHA10].

Représentation des isothermes

On distingue 4 types d'isothermes en fonction de leur allure qui dépend de facteurs tels que l'affinité relative du soluté et du solvant pour la surface solide, le nombre de sites disponibles pour la sorption, ou l'interaction entre les molécules sorbées [GIL74].

Les isothermes de « type C » (partition Constante) indiquent une proportionnalité de répartition de la molécule entre les phases solide et liquide.

Les isothermes de « type S » (Sigmoïde) se rencontrent lorsque la sorption devient plus facile au fur et à mesure que la concentration en solution augmente. On considère par ailleurs que le « type S » traduit une forte compétition entre les molécules d'eau (solvant) et la molécule étudiée pour les sites de sorption.

Les isothermes de « type L » (Langmuir) correspondent à une diminution de la disponibilité des sites de sorption lorsque la concentration de sorbat en solution augmente. La forme de « type L » indique une plus grande affinité du soluté (sorbant) pour la surface du sorbant que pour les molécules d'eau de solvation. Ce type d'isotherme est le plus observé pour de nombreuses molécules.

Les isothermes de « type H » (Haute affinité) sont un cas particulier des isothermes de « type L ». Elles sont observées quand la surface sorbante possède une grande affinité pour la molécule sorbée et quand une saturation des sites de sorption est observée pour les faibles concentrations en solution.

A. Revue bibliographique

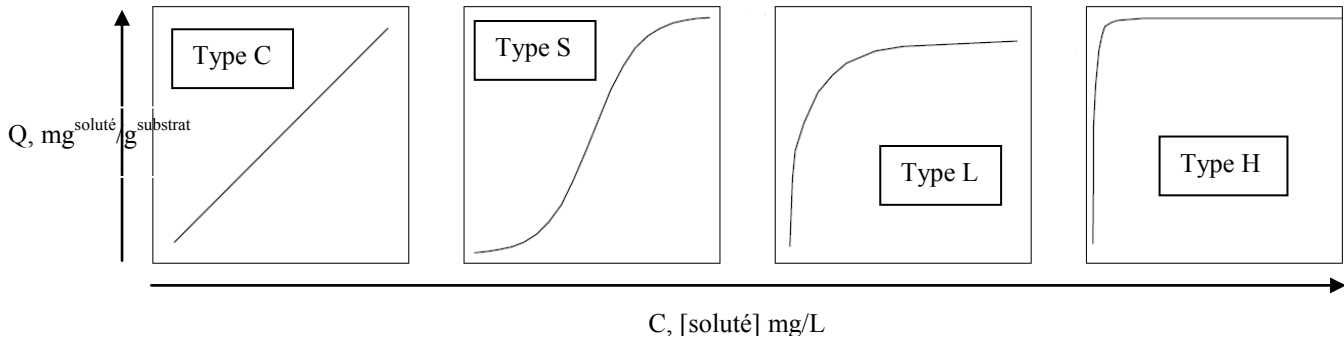


Figure 12 : Représentation des différents types d'isothermes de sorption [GIL74].

Isotherme de Langmuir

Développé à l'origine pour décrire les mécanismes de sorption d'un gaz sur un solide, le modèle de Langmuir est largement utilisé pour les systèmes diphasiques liquide-solide. Il implique les hypothèses suivantes :

- La surface du sorbant contient un nombre déterminé de sites de sorption
- Ces sites de sorption sont uniformes en énergie
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc la sorption s'effectue suivant une couche monomoléculaire
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules sorbées

L'expression mathématique de Langmuir met en jeu un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent et celles qui quittent la surface. L'équation est la suivante :

$$Q = Q_m \left(\frac{k_L C}{1 + k_L C} \right) \quad (21)$$

Avec Q_m , la capacité maximale de sorption et k_L une constante d'équilibre liée à l'énergie de sorption, c'est à dire à la température et au système sorbant-sorbat. L'équation de Langmuir représente de manière convenable les isothermes de « type L » (**Figure 12**).

La linéarisation de l'isotherme de Langmuir peut prendre la forme suivante :

$$\frac{C}{Q} = \left(\frac{1}{k_L \cdot Q_m} \right) + \left(\frac{C}{Q_m} \right) \quad (22)$$

Lorsque Q est exprimée en mg/g et C en mg/L, la constante k_L est exprimée en L/mg. Certains auteurs définissent le rapport R_L comme une grandeur adimensionnelle indiquant que la sorption est d'autant plus favorable que R_L tend vers zéro et d'autant plus défavorable que R_L tend vers 1 [HALL66].

A. Revue bibliographique

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot C_0} \quad (23)$$

La valeur de R_L indique la forme de l'isotherme comme suit :

Valeur de R_L	Type d'isotherme
$R_L > 1$	Non favorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irréversible

Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est également fréquemment utilisé. Il indique que la quantité de sites susceptibles d'adsorber le composé est illimitée. L'affinité chimique des sites (l'énergie de liaison) est supposée décroître exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface. L'équation est la suivante :

$$Q = k_F C^n \quad (24)$$

Avec, k_F , la capacité d'adsorption et n , l'intensité d'adsorption.

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de Q en fonction de C :

$$\log Q = \log k_F + n \log C \quad (25)$$

3) Différents mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide

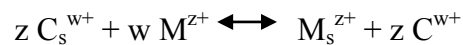
De manière générale, les groupements hydroxylés en surface d'un oxyde sont responsables du développement de la charge électrostatique de surface. Ils peuvent également constituer des sites de coordination pour des cations en solution ou être substitués par des anions (coordination de surface). Ils sont parfois des sites de nucléation de phases solides (précipitation de surface). Lorsque la sorption ne concerne pas seulement la « surface » des particules, c'est à dire lorsqu'il existe dans le solide une mobilité ionique (échangeurs d'ions) ou électronique (composé à valence mixte), les réactions de surface (en général acido-basiques) engendrent dans le cœur des particules des phénomènes qui se manifestent par des échanges ioniques et/ou électroniques à travers l'interface solide-solution [JOL94]. Il existe quatre principaux mécanismes impliqués dans le phénomène de sorption :

A. Revue bibliographique

- L'échange d'ions
- La complexation de surface
- La précipitation
- La diffusion dans la phase solide

a) Echange d'ions

Au sens strict, on considère généralement que le mécanisme d'échange d'ions s'applique aux solides qui possèdent une charge électrique fixe (résines échangeuses d'ions, argiles, zéolites) et qui sont capables de retenir des ions de charges opposées. Ces charges fixes peuvent être dues à des lacunes ou à des substitutions dans le réseau. Cependant, de façon plus générale le modèle d'échange d'ions est souvent appliqué à des systèmes dans lesquels le processus de sorption équivaut à un échange en quantité équivalente d'ions entre la phase solide et la phase liquide. Dans le cas de cations, l'échange ionique peut être décrit de la manière suivante :



Où C_s^{w+} est un cation présent sur le solide, M^{z+} est un cation présent en solution, z et w représentent leur charge respective et l'indice s correspond à la phase solide.

Dans les milieux naturels, les argiles sont les principaux minéraux possédant cette propriété vis à vis des cations. Certains oxydes peuvent aussi présenter ces propriétés. Les apatites et notamment l'hydroxyapatite sont également connues pour leur capacité à substituer l'un de leurs composants par certains anions ou cations présents en solution (§I.2.b).

b) Complexation de surface

La notion de charge de surface évoquée dans le paragraphe I.3.d, va être ici intimement liée au phénomène de complexation de surface. Ce phénomène tient compte des différents types d'interactions dans la couche liquide au voisinage de la surface et reflète la distribution des espèces chargées, sorbées ou non à l'interface. Il existe de nombreux modèles utilisés et développés dans la littérature pour illustrer la charge de surface (modèle de Stern, de capacité constante, triple couche...) [DUC02]. Ils ne seront pas détaillés dans ce manuscrit. Nous nous appuierons simplement sur le modèle de la couche diffuse pour illustrer le mécanisme de complexation de surface (**Figure 13**).

Dans la littérature, il a été mis en évidence deux modes de coordination avec les groupements fonctionnels de la surface d'un solide que ce soit avec un cation métallique ou un ligand organique [NOR97 ; LUT97]. Ces deux types de liaisons interviennent directement dans le phénomène de complexation de surface en solution et peuvent former :

- Un complexe de **sphère interne** (*inner sphere*), où l'ion ou le ligand sorbé remplace l'eau (ou l'hydroxyde), c'est à dire qu'il existe un contact direct avec les groupes fonctionnels de surface. Ce type d'interaction implique des liaisons chimiques (liaisons covalentes et/ou ioniques) ou encore des interactions de type donneur-accepteur.

A. Revue bibliographique

- Un complexe de **sphère externe** (*outer sphere*), où l'ion ou le ligand se fixe autour du complexe d'hydratation à la surface du solide. Cette sorption implique la présence d'au moins une molécule d'eau interposée entre le ligand et la surface minérale. Il en découle une liaison plus faible (liaisons électrostatiques ou liaisons hydrogènes). De plus, ce type de liaison est soumis à un effet de compétition dépendant de la force ionique de la solution. Ce dernier paramètre peut permettre la distinction entre complexe de sphère interne/sphère externe.

De manière schématisée, on représente sur la **Figure 13** ces deux types de liaisons en se plaçant dans le modèle de la couche diffuse. La surface de l'oxyde est décrite comme étant composée de trois parties :

- Le volume solide (en bleu),
- Une couche solvatée (ou couche de Stern) présente à l'interface (cette couche contient des molécules d'eau et des espèces sorbées),
- La couche diffuse, la plus éloignée de l'interface qui contient des molécules d'eau et des co et contre-ions non liés ayant pour rôle de contrebalancer les charges et d'assurer l'électroneutralité de l'ensemble.

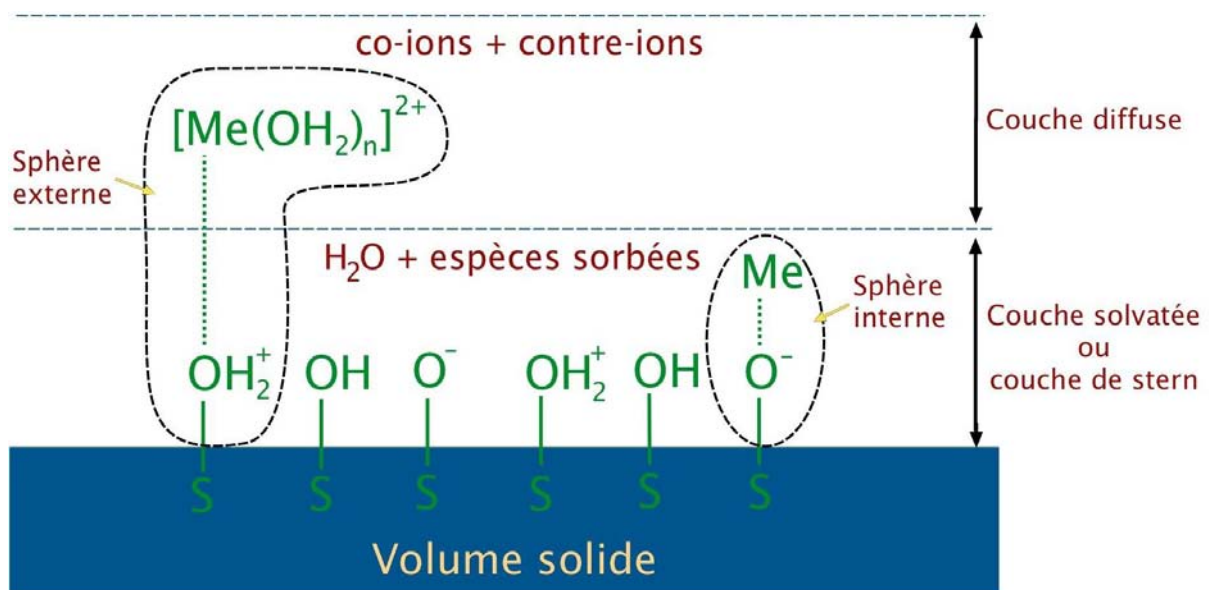


Figure 13 : Schématisation de l'interface oxyde/solution et des phénomènes de complexation de surface pour un métal hydraté (Me = Métal).

Par analogie avec les complexes en solution, cette notion de complexation de surface peut décrire les interactions entre des ions sorbés et un solide. On verra par la suite que ce phénomène peut aussi s'appliquer à la sorption de molécules organiques sur des surfaces minérales.

c) Précipitation

Les mécanismes de **dissolution-précipitation** peuvent jouer un rôle très important dans les phénomènes de migration dans l'environnement. Lorsqu'un solide est mis en

A. Revue bibliographique

suspension dans une solution on observe un phénomène de dissolution partielle. Ce phénomène de dissolution est plus ou moins important suivant le solide considéré et les conditions physico-chimiques de la solution (pH, température, sursaturation). Les ions ainsi libérés peuvent participer à des phénomènes de précipitation avec des éléments présents en solution. Par réaction chimique, une nouvelle phase solide contenant un élément initialement présent en solution se trouve formée à la surface du solide. Ces échanges vont ainsi pouvoir jouer sur la mobilité des éléments impliqués avec une phase de dissolution où la mobilité est accrue et une phase de précipitation ou co-précipitation avec le solide nouvellement formé où la mobilité est réduite.

Quant à la **précipitation de surface**, il s'agit d'un mécanisme de sorption qui peut se produire même si la saturation des sites de surface n'est pas observée. La précipitation de surface est donc indépendante du nombre de sites présents initialement sur la surface. La composition de la surface est modifiée à la suite de l'apparition d'une nouvelle phase dont la composition varie continuellement entre celle du solide initial et celle du précipité de surface. Une modélisation de tels phénomènes a été proposée dans la littérature [FAR85].

d) Diffusion dans la phase solide

Dans le cas d'une sorption à haute affinité c'est à dire qui implique par exemple des liaisons fortes (liaisons covalentes et/ou ioniques) entre un métal sorbé à la surface d'un solide, il peut exister un mécanisme de diffusion dans la phase solide. Ce phénomène engendre l'incorporation du métal sorbé dans la structure du solide. Ces réactions restent fortement dépendantes du temps (fonction de la constante de diffusion de l'élément sorbé) et de la température qui est un paramètre très important puisque une élévation de la température favorise l'arrangement et le mouvement des atomes et par conséquent la diffusion.

Conclusion

Il existe donc plusieurs mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide qui peuvent expliquer la rétention plus ou moins forte d'une espèce en solution sur une surface solide immergée. De nombreux modèles prédictifs sont étudiés et développés dans la littérature mais la limite reste toutefois la difficulté à généraliser ce type de modèle à l'ensemble des systèmes sorbant-sorbat rencontrés. L'utilisation des isothermes de sorption permet de manière empirique de quantifier une sorption et d'étudier l'affinité d'un système sorbant-sorbat dans des conditions données. En général, la sorption suivie d'une stabilisation thermique permet d'augmenter la fixation d'un métal dans la matrice minérale via des processus de frittage thermique ou de diffusion dans le solide. C'est particulièrement vrai pour les hydroxyapatites [BAI03].

4) Transfert de matière et cinétique de sorption

L'étude de la cinétique de sorption d'une réaction solide-liquide est indispensable pour avoir des prévisions quantitativement correctes dans le temps des performances d'un procédé. Ainsi, plusieurs modèles dans la littérature sont proposés pour décrire les cinétiques

A. Revue bibliographique

expérimentales à corrélérer avec les mécanismes réactionnels mis en jeu. Ce sont donc des modèles prédictifs quant à la réactivité du sorbant et aux réactions mis en jeu.

a) Modèles de cinétiques chimiques

Classiquement, les équations utilisées pour décrire l'immobilisation de métaux dans les eaux usées par des matériaux naturels sont des équations cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre [HO98]. Ces modèles suggèrent des mécanismes de chimisorption.

i. Modèle de pseudo 1^{er} ordre

L'équation de pseudo-premier ordre développée par Lagergren en 1898 [HO98] est généralement exprimée sous la forme :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (26)$$

Avec Q_e et Q_t , respectivement les capacités de sorption à l'équilibre et au temps t (exprimées en $\text{mg}^{\text{soluté}}/\text{g}^{\text{substrat}}$), et k_1 la constante de vitesse du pseudo-premier ordre (exprimée en min^{-1}). Après intégration et avec les conditions aux limites suivantes : de $t = 0$ à $t = t_{\text{final}}$ et de $Q_t = 0$ à $Q_t = Q_e$, l'équation 26 devient :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (27)$$

Pour ajuster l'équation aux résultats expérimentaux, la capacité de sorption à l'équilibre (Q_e) doit être connue. Dans de nombreux cas, il est difficile de déterminer exactement la valeur de Q_e et comme la chimisorption tend à devenir infiniment lente la quantité sorbée peut être plus ou moins sous évaluée. Aussi, la corrélation avec l'équation du pseudo-premier ordre, largement utilisée dans la littérature, ne correspond pas toujours de manière convenable avec les données expérimentales sur les gammes de temps des différentes études [HO98]. Elle est généralement applicable sur les 20-30 premières minutes du processus de sorption. On peut ajouter que le terme « premier ordre » signifie que la réaction dépend seulement de la concentration en un seul composant, à savoir ici le sorbat.

ii. Modèle du pseudo-second ordre

L'équation cinétique du pseudo-second ordre s'exprime sous la forme suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k(Q_e - Q_t)^2 \quad (28)$$

Avec, k la constante de vitesse du pseudo-second ordre (en $\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}$). Avec les mêmes conditions aux limites que pour le modèle du pseudo-premier ordre, la forme intégrée de l'équation 28 est :

A. Revue bibliographique

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + kt \quad (29)$$

L'équation 29 peut être arrangée comme suit :

$$Q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{kQ_e^2}\right) + \left(\frac{t}{Q_e}\right)} \quad (30)$$

La linéarisation de l'équation 30 donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{kQ_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t \quad (31)$$

Soit h considéré comme le taux de sorption initial tel que Q_t/t tend vers 0, alors il vient :

$$h = kQ_e^2 \quad (32)$$

L'équation 31 peut donc s'écrire :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{Q_e} \cdot t \quad (33)$$

L'avantage de cette équation réside dans le fait qu'il n'est pas nécessaire de déterminer ou d'assigner une valeur effective à Q_e . Si la cinétique de pseudo-second ordre est applicable, c'est à dire que le tracé de la courbe $t/Q_t = f(t)$ donne une droite, il est alors possible de déterminer les paramètres Q_e , k et h à partir du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine.

b) Mécanismes de transport de matière

Différents phénomènes sont responsables du transport de la matière. La matière peut être transportée par le mouvement du fluide (transport convectif), par diffusion de zones concentrées vers des zones de concentrations plus faibles (transport diffusif) ou encore sous l'effet de force externe (sédimentation sous l'effet de la gravité...). Parmi ceux ci, la diffusion est le mécanisme de transport de la matière sous l'effet d'un gradient de concentration depuis les zones concentrées en matière vers les zones moins concentrées. La loi empirique de Fick décrit ce phénomène en énonçant que le flux de matière N , est proportionnel au gradient de concentration par l'intermédiaire du coefficient de diffusivité D :

$$N = -D \frac{dc}{dx} \quad (34)$$

A. Revue bibliographique

Avec, N en $\text{kg/m}^2\cdot\text{s}$, dc en kg/m^3 , dx en m et D en m^2/s . Dans cette équation, le signe moins traduit le fait que le transfert se réalise des zones concentrées aux zones diluées (dans le sens opposé aux concentrations croissantes). Le **Tableau 9** ci-dessous énonce les ordres de grandeur des diffusivités dans différents milieux :

Tableau 9 : Ordre de grandeur de la diffusivité.

Gaz	10^{-5} à $10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$
Liquide	10^{-10} à $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
Solide	10^{-15} à $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$

Le phénomène de transfert de matière par diffusion opère dès qu'il y a une différence de concentration. C'est un phénomène spontané et inévitable (phénomène dispersif) conduisant à un équilibre.

Dans le cas de système solide-liquide, les sorbants sont rarement employés sous forme de poudres de faible dimension. La mise en forme des grains de sorbant par agglomération donne naissance à une structure à double porosité avec deux types de pores de nature très distincte. On peut ainsi diviser les sorbants en deux catégories :

- Les **sorbants homogènes** dont la structure poreuse s'étale sur toute l'échelle d'un grain.
- Les **sorbants hétérogènes** à double porosité issus de l'agglomération des cristaux ou des microparticules.

Les gels de silice, les alumines activées et la plupart des charbons actifs font partie de la première catégorie alors que les zéolites, les tamis moléculaires carbonés font partie de la deuxième catégorie. Les analyses décrites ci-après pourront aussi bien s'appliquer aux particules avec une distribution poreuse peu dispersée et des propriétés de transport et de transfert uniformes en leur sein [ZOU06].

Dans la littérature, il est admis que la vitesse de sorption des molécules à la surface d'un sorbant est généralement si élevée que la cinétique globale de sorption sur un grain est contrôlée par la résistance au transfert de matière plutôt que par la cinétique de sorption intrinsèque [RUT84]. Au cours de la sorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs du sorbant. Ce processus s'opère en quatre étapes :

- **Cinétique de sorption intrinsèque** : les molécules se sorbent en surface avec une vitesse finie.
- **Le transfert de matière externe** (résistance de surface) : les molécules traversent la couche limite de fluide autour des grains du sorbant afin d'accéder à la surface de ceux-ci.

A. Revue bibliographique

- **Le transfert de matière interne macroporeux** : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mésopores du sorbant, de la surface vers l'intérieur du grain. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide et pourrait opérer plus difficilement en cas de chimisorption.
- **Le transfert de matière interne microporeux** : les molécules diffusent dans les micropores. On parle généralement de mécanisme de processus activé (saut de molécules sorbées entre les sites de sorption).

La **Figure 14** représente une particule de sorbant sphérique à double porosité.

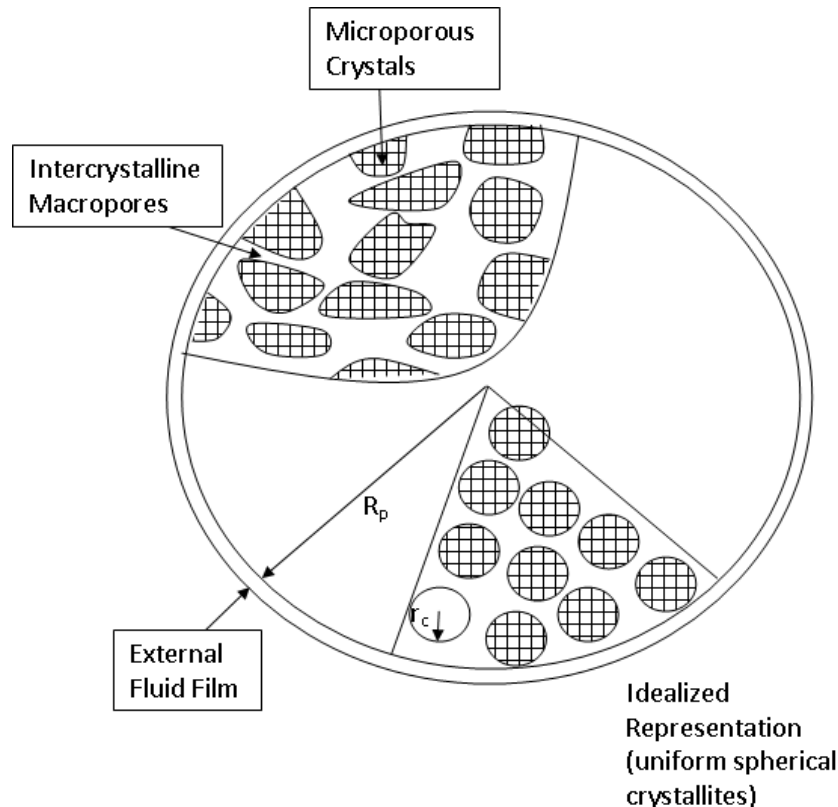


Figure 14 : Schéma d'une particule de sorbant à double porosité [RUT84].

i. Transfert externe

Le transfert de matière externe se fait par diffusion moléculaire au travers de la couche limite de fluide présente autour du grain de sorbant. La diffusion est provoquée par un gradient linéaire de concentration entre la phase fluide et la surface du sorbant. La concentration en soluté dans le liquide à la surface du grain, en équilibre avec la quantité sorbée, est inférieure à la concentration au sein du liquide. L'épaisseur de la couche limite dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement du fluide autour du grain d'adsorbant. La cinétique est caractérisée par le coefficient de transfert de matière à la surface du grain k_f , qui peut être estimé par de nombreuses corrélations empiriques données dans la littérature [WAK78] valables pour des systèmes gazeux et/ou liquides. La cinétique de transfert dépend de la surface externe des grains de sorbant et donc de leur diamètre (cas des particules sphériques).

A. Revue bibliographique

ii. Transfert interne macroporeux

Le transfert de matière interne macroporeux met en jeu divers mécanismes dont l'importance varie selon les propriétés du sorbant. Ainsi, dans les macropores et les mésopores, ces différents phénomènes peuvent agir en parallèle comme la diffusion moléculaire, la diffusion de Knudsen et la diffusion de surface.

Diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire a lieu dans les pores selon le même mécanisme que dans la phase fluide mais dans ce cas elle est influencée par la structure poreuse de l'adsorbant (**Figure 15**). Le coefficient de diffusion poreux D_p prend en compte l'orientation aléatoire et les variations de taille des pores au travers d'un facteur de tortuosité τ généralement compris entre 2 et 6. D_p est lié au coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce en phase liquide, D_M par l'équation 35. D_M peut être estimé par la formule de Stokes-Einstein ou à partir de corrélations semi-empiriques comme celle de Wilke et Chang développée en 1955. L'ordre de grandeur de D_M est de 10^{-10} à $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

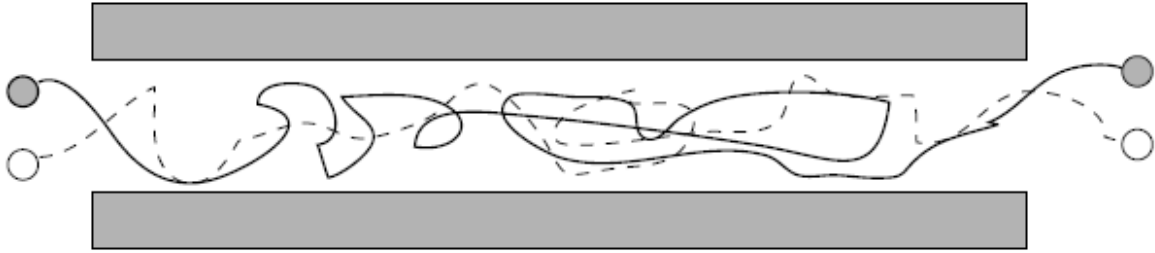


Figure 15 : schéma représentant la diffusion moléculaire [KRI93].

Pour un système liquide, quand la taille des molécules est très faible par rapport à celle des pores, la limitation cinétique provient essentiellement de la diffusion moléculaire :

$$D_p = D_M / \tau \quad (35)$$

Avec D_p et D_M respectivement la diffusion poreuse et moléculaire en m^2/s et τ le facteur de tortuosité des pores.

Le facteur de tortuosité τ doit être considéré comme un paramètre empirique et peut être déterminé expérimentalement. La valeur de τ se situe généralement entre 2 et 6 et doit diminuer avec l'augmentation de la porosité [RUT84]. En général, une trop grande valeur ($\tau \geq 6$) signifie la présence d'autres mécanismes de transfert tandis qu'une valeur trop faible indique l'implication de la diffusion de surface.

Aussi, dans la littérature, plusieurs auteurs ajoutent le terme de porosité dans l'expression de D_p [BAI07 ; CHI00]. Ce dernier cité, utilise alors le paramètre (ϵ/τ) comme « fitting » dans sa résolution. On parle alors de coefficient de diffusion effectif D_e :

$$D_e = (\epsilon/\tau) * D_M \quad (36)$$

A. Revue bibliographique

La diffusivité moléculaire d'un liquide peut être estimée à partir de la viscosité du liquide en utilisant la formule de Stokes-Einstein (Eq. 37) [KAR92] ou celle de Wilke-Chang (Eq. 38) [WIL55] :

$$D_M = \frac{k \cdot T}{3\pi \cdot \eta \cdot \sigma} \quad (37)$$

Avec k la constante de Boltzmann ($1,3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), η la viscosité ($1,002 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$) et σ le diamètre des molécules qui peut être assimilé par défaut au diamètre de Van der Waals [KAR92].

$$D_{AB} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} \cdot T \cdot (\phi_B \cdot M_B)^{\frac{1}{2}}}{\eta \cdot V_{bA}} \quad (38)$$

Avec T la température (K), ϕ_B le facteur d'association du solvant B (pour l'eau $\phi_B=2,26$), M_B la masse molaire du solvant B (g/mol), η la viscosité du solvant (cP) et V_{bA} le volume molaire au point d'ébullition standard en cm^3/mol (pour l'eau, $V_{bA} = 75,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

Diffusion de Knudsen

La diffusion de Knudsen intervient lorsque le libre parcours moyen des molécules est plus grand que la taille des pores. Les collisions avec les parois sont alors fréquentes et influencent significativement la diffusion (**Figure 16**). La diffusivité de Knudsen peut être déduite de la théorie cinétique des gaz [RUT84]. Le coefficient associé est le coefficient de diffusion de Knudsen D_K . Ce phénomène n'intervient pas dans les systèmes en phase liquide lorsque la taille des molécules est très inférieure au diamètre des pores, ce qui est généralement le cas dans les macropores et les mésopores.

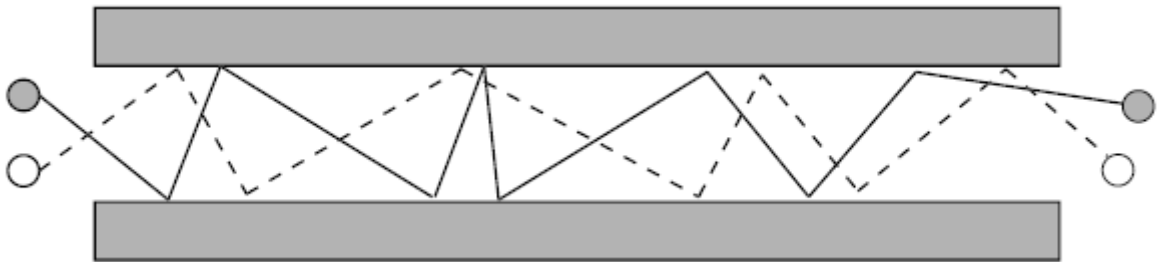


Figure 16 : schéma représentant la diffusion de Knudsen [KRI93].

Diffusion de surface

Les molécules sorbées sur les parois des pores peuvent migrer en passant d'un site actif à un autre, c'est la diffusion de surface (**Figure 17**). C'est un processus activé et fortement dépendant de la température, proche de la diffusion dans les micropores. Sa contribution peut être considérée comme négligeable compte tenu de la faible mobilité des

A. Revue bibliographique

molécules sorbées. Ce phénomène est estimé par le coefficient de diffusion de surface D_s qui est déterminé expérimentalement [KAR92].

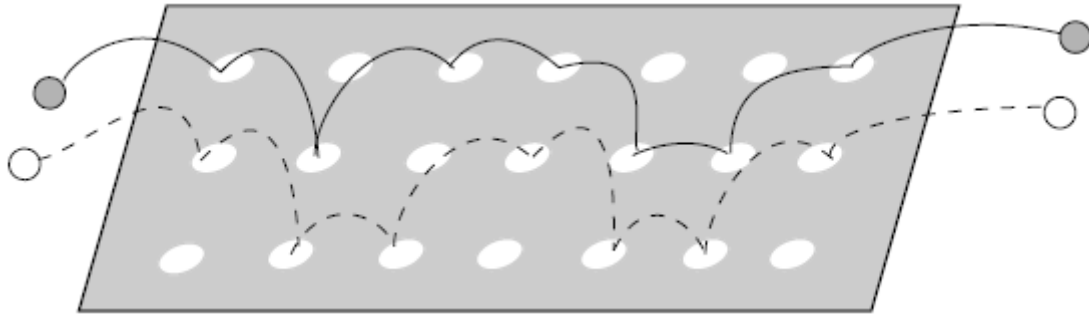


Figure 17 : schéma représentant la diffusion de surface [KRI93].

Dans le cas où la cinétique est contrôlée par le transport macroporeux, il existe un gradient de concentration dans les macropores et les mésopores, de la surface du grain vers le centre. En revanche, la concentration dans les micropores, ou les cristaux du sorbant, est considérée uniforme sur tout le grain. La cinétique de sorption dépend donc de la taille du grain (cas des particules sphériques).

iii. Transfert interne microporeux

Dans les micropores, les molécules sont toujours très proches des parois et ne peuvent échapper à leur influence. Ainsi, la diffusion a lieu de la même manière que la diffusion de surface, c'est à dire par saut des molécules d'un site actif à l'autre. Cependant, alors que la diffusion de surface dans les macropores et les mésopores est un phénomène bi-dimensionnel, la diffusion microporeuse est un phénomène tri-dimensionnel car les parois des pores sont très proches les unes des autres. Ce mécanisme est également appelé **diffusion intracristalline** dans le cas d'un sorbant cristallin comme les zéolithes et le coefficient de diffusion associé est noté D_c . Si la cinétique est limitée par le transfert microporeux ou intracristallin, il existe un gradient de concentration le long des micropores. En revanche, la concentration dans les macropores et les mésopores de l'adsorbant est uniforme sur l'ensemble du grain. La cinétique de sorption ne dépend donc pas du diamètre du grain mais de la taille des cristaux dans le cas d'un sorbant hétérogène composé de cristaux agglomérés.

Conclusion

La sorption est le phénomène par lequel des molécules présentes dans un fluide (sorbant) viennent se fixer à la surface d'un matériau (sorbant) par l'intermédiaire d'interactions physiques et/ou chimiques. Les matériaux présentant des capacités de sorption importantes ont une structure poreuse très développée ce qui crée une grande surface spécifique. Cette structure poreuse se caractérise par la distribution de tailles des pores qui varie selon le type de sorbant. Les isothermes d'équilibre de sorption permettent d'obtenir des informations sur l'affinité des molécules pour le matériau et sur la capacité de rétention de ce dernier. Les modèles de Langmuir et Freundlich permettent de représenter la plupart des isothermes de sorption en phase liquide dans le cas d'un seul composé. En ce qui concerne le

A. Revue bibliographique

transport de matière dans les procédés de sorption il se divise en plusieurs étapes : le transfert externe, le transfert interne macroporeux et le transfert interne microporeux. La vitesse intrinsèque de sorption étant très rapide devant les vitesses de diffusion des molécules, la cinétique globale de sorption est contrôlée par les phénomènes de transfert.

B. Techniques et méthodes expérimentales

B. Techniques et méthodes expérimentales

La synthèse bibliographique nous a permis d'observer un intérêt grandissant pour l'utilisation de matrices minérales pour le traitement des eaux. Les phosphates de calcium et l'hydroxyapatite en particulier sont des matériaux qui combinent à la fois des propriétés de substitutions larges et variées et une très bonne tenue thermique associée à son caractère de céramique réfractaire qui augmente le caractère séquestrant des polluants à piéger dans la matrice [BAI03]. L'utilisation d'hydroxyapatite pour une application dans la rétention de métaux lourds est principalement faite avec des poudres nécessitant des étapes de lavage et séchage. Ainsi, notre étude s'est intéressée à deux aspects innovants : d'une part à l'étude de la réactivité d'un phosphate de calcium apatitique synthétisé sous forme de gel nanométrique et de poudre pour le traitement de métaux modèles, et d'autre part à l'étude de la réactivité de sorbant poudres pour la rétention de molécules organiques modèles. Le choix de sorbants poudres plutôt que gel pour cette dernière étude se justifie par une connaissance moins importante du comportement de nos matrices phosphocalciques en présence de matière organique.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser dans un premier temps aux réactifs utilisés avant de détailler les conditions de synthèse des matrices phosphocalciques produites.

Dans un deuxième temps, les protocoles expérimentaux mis en place pour les expériences de sorption et de lixiviation seront détaillés.

Enfin, on terminera par une présentation des différentes techniques d'analyses et de caractérisation utilisées pour l'analyse des phases liquides et solides.

I. Préparation des matrices Ca-HA

1) *Matières premières*

La synthèse de phosphate de calcium peut être réalisée de différentes manières que ce soit en terme de procédés ou de réactifs de départ (§A.I.4). Nos choix ont été opérés suivant des considérations industrielles. La méthode par voie humide a été sélectionnée. Le dispositif expérimental consiste en une agitation solide/liquide en réacteur discontinu (**Figure 18**) à pression atmosphérique et température ambiante, donc à faible coût énergétique en comparaison de procédés de synthèse que l'on a pu référencé (§A.I.4). La majorité des études utilisent, pour une synthèse en voie humide, des sources de calcium et de phosphates solubles comme réactifs de départ. Notre choix s'est orienté vers une source de phosphate soluble, le dihydrogénophosphate de potassium qui est un produit de l'industrie agricole pour l'amendement des sols en potassium et phosphore, et une source de calcium insoluble, le carbonate de calcium précipité (CCP). Le choix de ce dernier a pour but de valoriser les produits secondaires issus du procédé SOLVAY. En effet, celui-ci qui génère des quantités importantes de déchets riches en carbonate de calcium. Le potentiel bénéfice est double : revaloriser des déchets carbonatés en tant que matériaux de décontamination. L'utilisation d'un carbonate de calcium de bonne pureté permettra de servir de connaissance de base pour la valorisation de ces déchets carbonatés. Au cours de cette thèse, des études préliminaires à

B. Techniques et méthodes expérimentales

partir de ces déchets carbonatés ont été faites et donné lieu à un « proceeding » et présentation orale à un congrès international sur la valorisation de biomasse et déchets divers.

2) *Synthèse des matrices Ca-HA*

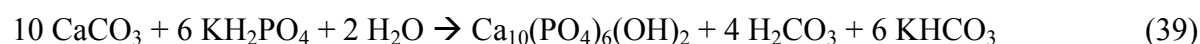
Les nombreuses voies de synthèse référencées dans la littérature, se classent en deux catégories : la voie sèche et la voie humide. Suivant notamment les considérations industrielles, énumérées auparavant, notre choix s'est orienté vers une synthèse en voie humide, et en particulier sur la méthode par double décomposition. Les choix et conditions de synthèse des matrices Ca-HA ont fait l'objet d'une thèse en 2011 [CHK11]. Cette méthode de synthèse présente l'avantage d'être assez simple de mise en œuvre et ne faisant pas intervenir de hautes températures. On s'intéresse maintenant aux réactifs utilisés dans la synthèse de Ca-HA, au mode opératoire et aux avantages de la préparation d'un gel.

Réactifs utilisés :

- Carbonate de calcium précipité pur (CaCO_3), fourni par Fisher Scientific
- Dihydrogénophosphate de potassium pur (KH_2PO_4), fourni par Fisher Scientific

Mode opératoire

Les matrices phosphocalciques ont été préparées par neutralisation en phase aqueuse suivant l'équation théorique suivante :



Dans un réacteur batch en verre (**Figure 18**) de capacité 1 L, 163,3 g de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) sont dissous dans 800 mL d'eau. Le pH de la solution de phosphate de départ est de l'ordre de 4,2. Une fois le réactif totalement dissous, on introduit progressivement 200,2 g de carbonate de calcium précipité CaCO_3 , soit un rapport liquide solide (L/S) égal à 4. Le temps d'introduction est de 20 minutes, soit environ 5 grammes par minute pour limiter le dégagement de CO_2 provoqué par la dissolution du CCP à pH acide. Le rapport atomique Ca/P introduit correspond à 1,67, soit un rapport stœchiométrique caractéristique des Ca-HA.

Le pH de la solution est suivi en continu via une électrode Mettler Toledo *InLab Reach Pro* avec une acquisition toutes les 5 secondes à l'aide du logiciel Labview. Le mélange est agité à une vitesse de 350 tours par minutes pendant 48 h. Celui-ci est ensuite stocké directement en pot sous forme de suspension. Pour les lots de synthèse sous forme poudre, le même protocole expérimental est appliqué. La suspension résultante est filtrée en fin de synthèse (filtre Millipore-MCE 0,45 μm) puis rincée à l'eau déminéralisée. Le solide collecté est séché à l'étuve à 105°C pendant 24 h puis réduit en poudre, par un léger broyage au mortier. La **Figure 18** présente schématiquement les deux modes de synthèse et une photo du dispositif expérimental utilisé pour la synthèse.

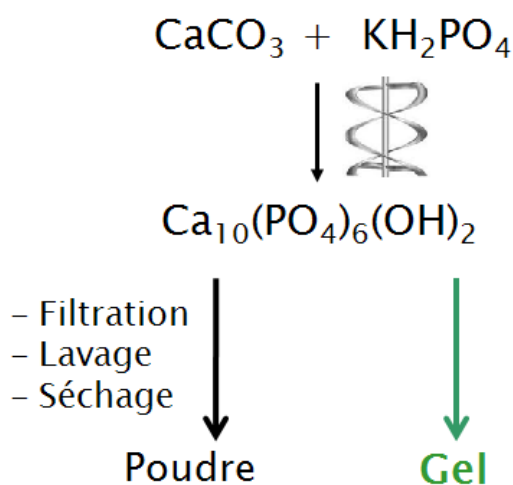


Figure 18 : Représentation schématique des deux modes de synthèse et photo du réacteur batch de 1 L.

Avantages du gel

La synthèse de gel phosphocalcique et son utilisation dans le traitement de dépollution présente de nombreux avantages. En effet, l'idée première qui a motivé ce mode de synthèse directe est une considération industrielle, en terme de coût de procédé. La synthèse d'une matrice phosphocalcique sous forme de suspension stable a été réalisée dans l'optique d'éliminer les étapes de séparation et purification post synthèse qui sont lourdes et coûteuses d'un point de vue industriel. Il s'agit donc ici d'utiliser des réactifs de départ adéquats pour générer pas ou peu de produits secondaires.

Un autre point intéressant, est l'obtention de phosphates de calcium apatitiques peu cristallisés présentant des surfaces spécifiques élevées ce qui sera bénéfique d'un point de vue réactivité. On s'attend à ce que la forme gel recherchée renforce cette réactivité, via la formation de particules néoformées très fines, donc très réactives. Toutefois, on a vu auparavant (§A.I.2.d) qu'une évolution en solution pouvait favoriser un arrangement plus ordonné des particules. Cette évolution serait ralentie lorsque les apatites sont carbonatées [CAZ05].

La manipulation et le conditionnement (manutention) d'un gel à l'instar d'une poudre fine apparaît également plus aisée. On évite ainsi la formation de nuage de poussières au moment de son utilisation. On a pu s'apercevoir aussi d'un effet positif sur la dispersion du gel dans une phase aqueuse qui est plus rapide.

Etonnamment, l'étude bibliographique a révélée un manque de publications sur la synthèse de gel pour une application en dépollution. Malgré un nombre important d'études qui utilisent des apatites synthétisées à partir de précipitation en phase aqueuse, l'utilisation de la forme gel semble plutôt restreinte au domaine médical pour un usage en tant que

B. Techniques et méthodes expérimentales

comblement osseux par déposition sol-gel ou atomisation. On peut citer une publication en particulier, sur des travaux menés par une équipe canadienne [BOU00] qui s'est intéressé particulièrement à la rhéologie d'un gel phosphocalcique.

En ce sens, ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité des travaux menés par M. Chkir [CHK11] au sein du laboratoire RAPSODEE, qui a travaillé spécifiquement sur la rhéologie et les conditions de synthèse d'un gel phosphocalcique à partir de différents réactifs carbonatés. Il s'agit ici d'étudier la réactivité de ces matrices vis à vis de polluants minéraux et organiques modèles, en vue d'une application en traitement des eaux. Le rendement de la synthèse en phosphates de calcium apatitiques se limite à 70 %. La phase solide contient des restes de CaCO_3 et la phase liquide des phosphates libres.

II. Protocoles expérimentaux de sorption

Nous détaillons ici les protocoles adoptés au laboratoire pour l'étude de la sorption de métaux et de molécules organiques par nos matrices Ca-HA. En particulier pour la sorption du zinc, on s'est intéressé à l'étude thermodynamique pour définir et déterminer les équilibres de sorption. Dans ce sens, des modèles classiques d'isothermes d'équilibres ont été utilisés, et seront présentés dans la partie C. Résultats et discussions. L'étude cinétique a elle pour but la compréhension des mécanismes réactionnels impliqués dans les phénomènes de fixation. Des modèles de cinétiques chimiques et de diffusion seront également présentés dans la partie C. Résultats et discussions, pour déterminer le mécanisme limitant dans la sorption.

1) Sorption du zinc

a) Isotherme de fixation

Les isothermes de sorption expriment le lien spécifique entre la concentration du soluté à l'équilibre et son degré d'accumulation à la surface du sorbant à une température donnée. Nous avons fixé le temps d'équilibre à 24 h pour la sorption du zinc en accord avec les données bibliographiques qui définissent un état d'équilibre apparent ou de pseudo-équilibre à 24 heures de réaction [BAI07 ; COR07 ; FED99 ; PEL04]. Ceci s'avère être une approximation, mais qui se justifie par la partie rapide initiale de la sorption.

La préparation des solutions de zinc a été réalisée à partir de sels de nitrates, en accord avec la bibliographie [MA94] qui postule une interaction faible des groupements nitrates avec les matrices phosphocalciques. A contrario, une publication [ISL10] traite du piégeage des nitrates par des apatites avec une capacité maximale de sorption de l'ordre de $27 \text{ mg}^{\text{sorbé}}/\text{g}^{\text{sorbant}}$. Toutefois, une étude réalisée au cours de cette thèse sur des effluents réels d'eaux usées avec le même type de matrice phosphocalcique, a montrée une rétention nulle des nitrates présents en solution. Ces résultats ne seront pas présentés dans ce manuscrit.

B. Techniques et méthodes expérimentales

Cas de la poudre :

Les isothermes de sorption réalisées avec la poudre ont été obtenues pour quatre concentrations initiales en zinc : 100, 500, 1000 et 2000 mg/L. La concentration en sorbant Ca-HA varie de 1,5 à 50 g/L. La vitesse d'agitation a été fixée à 500 tr/min.

Cas du gel :

Pour le gel, les isothermes obtenues ont été réalisés en fixant la concentration en sorbant à 10 g/L de produit brut et en faisant varier la concentration initiale en zinc de 100 à 2000 mg/L. L'étude de la réactivité du gel synthétisé, en fonction du temps de réaction a également été réalisée pour des temps de : 2, 24 et 48 h.

b) Cinétique de sorption

L'étude cinétique a été menée avec 5 concentrations initiales en zinc (50, 100, 500, 1000, 1500 mg/L). La concentration en sorbant poudre et gel ont été fixés respectivement à 8 et 10 g/L. Le choix de concentrations initiales en zinc élevées est justifié pour une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu. Cela permet de mettre en exergue de façon plus marquée les différents mécanismes impliqués dans la sorption et également pour décomposer les différentes étapes du processus.

Les études thermodynamiques et cinétiques ont été réalisées dans un réacteur batch de 1 L avec un agitateur type turbine de Rushton (**Figure 19**). Ce type d'agitateur offre un taux de cisaillement élevé ce qui est bien adapté pour le transfert entre phases, la division des agglomérats solides, ici nos matrices Ca-HA, et la dispersion des liquides. Le dispositif expérimental utilisé est présenté ci-avant (§B.I.2).

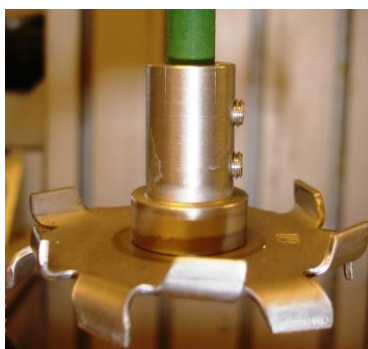


Figure 19 : photo turbine de Rushton.

Pour chaque expérience de sorption, la prise d'échantillon et/ou l'arrêt de la réaction à 24 h est suivie d'une filtration à 0,45 μm , respectivement, par filtre à seringue (Analypore PVDF 0,45 μm) et sous fiole à vide (Millipore-MCE 0,45 μm).

La détermination des concentrations initiales et finales de zinc en solution et la concentration en calcium (Ca), phosphore (P) et potassium relargué (K) sont effectuées par analyse ICP-AES (§B.III.1.a). Les échantillons à doser sont acidifiés avec de l'acide nitrique concentré de qualité analytique (AnalaR NORMAPUR[®]).

B. Techniques et méthodes expérimentales

2) Désorption du zinc

En complément des expériences de fixation, des essais de désorption du zinc piégé par les deux type de matrices phosphocalciques (issues des expériences avec le gel et la poudre de Ca-HA) ont été réalisés. Des quantités de 0,16 g de solide dopé au zinc ont été mis en contact avec des solutions de nitrate de calcium de concentrations variables et comprises entre 0,01 et 1 M. Le temps d'agitation a été fixé à 24 h, de manière analogue aux expériences de sorption.

3) Lixiviation du zinc

Le caractère polluant et dangereux de matériaux contenant des métaux dépend à la fois de leurs concentrations et de leurs biodisponibilités. En effet, pour une même teneur la disponibilité des polluants varie en fonction des paramètres intrinsèques de la matrice solide et des conditions imposées par le milieu extérieur. C'est dans cette perspective que l'étude de lixiviation a été menée en s'inspirant du protocole normé du test à « différents pH stables » ou CNAB (capacité de Neutralisation Acido-Basique) [NOR02]. Ainsi, le comportement de nos différentes matrices a été étudié dans des contextes chimiques plus ou moins agressifs signifiés en terme de pH.

Mode opératoire

Le principe du CNAB est de lixivier, sur matériaux broyés, différentes prises d'essais de matrice solide selon un rapport massique liquide/solide (L/S) égal à 10. Pour notre étude, nous avons choisi une prise d'essai de 2 g de Ca-HA dopé au zinc dilué dans 20 g d'eau. Après agitation de 48 heures, on estime que l'équilibre est atteint et on commence l'ajout de base ou d'acide en fonction du pH visé. Les réactifs utilisés sont de l'acide nitrique (HNO_3) à 7,8 M et de la potasse (KOH) à 1 M. Un test préliminaire a été réalisé pour déterminer les concentrations en acide et base adéquates pour limiter le volume d'ajout et ainsi la variation du rapport L/S. La phase d'équilibrage du pH dure environ 72 heures. On continue l'agitation encore 48 heures avant la mesure du pH final. Chaque suspension est ensuite centrifugée puis filtrée et le filtrat est acidifié avant l'analyse élémentaire par ICP-AES.

Ce test présente deux aspects d'études :

- Le test de capacité de neutralisation acido-basique (CNAB) : il s'agit d'évaluer le pouvoir tampon des matériaux, ce qui renseigne sur leur sensibilité au contexte chimique.
- Test de solubilisation en fonction du pH : il s'agit d'étudier l'influence du contexte chimique (exprimé en terme de pH) sur la solubilisation des polluants ou de la matrice.

L'objectif de l'étude de lixiviation est d'ouvrir les perspectives de valorisations et de définir les conditions de leur recyclage en fonction de la stabilité des matrices. En effet, en vue d'une application en traitement de dépollution des eaux, ces matrices phosphocalciques devront par la suite, être à leurs tour gérées. Aussi, ces tests de lixiviation vont nous permettre

B. Techniques et méthodes expérimentales

de caractériser la stabilité de nos matrices dopées en métaux en fonction de sa nature initiale (gel ou poudre) et de la température de calcination. Le choix s'est porté sur des matrices saturées en zinc à l'équilibre de 24 heures et les températures de séchage/calcination choisies sont : 105, 400, 600 et 800°C.

4) Sorption du catéchol

Dans cette étude, le catéchol a été choisi comme molécule organique modèle. Le choix sera explicité dans la partie C. Résultats et discussions. Compte tenu de la spécificité de cette molécule (§A.II.2.d), l'approche choisie a dû être différente. Nous avons travaillé à partir d'une concentration référence de 100 ppm. Cette valeur est assez proche de celle retrouvée dans les eaux. A titre d'exemple, une valeur de 90 ppm de carbone organique dissous a été déterminée sur une eau usée de la station mixte d'épuration de la ville de Graulhet [LYC13].

Les études de sorption ont été menées en faisant varier la quantité de sorbant de 0,1 à 5 g/L sur un volume effectif de 300 mL. Un réacteur de 350 mL a été utilisé pour ces expériences, avec un système d'agitation à hélice (**Figure 20**). La vitesse de rotation est de 300 tours/minutes. L'analyse de la concentration en catéchol a été suivie par CLHP (§B.III.1.c) et la détermination du carbone organique dissous a été effectuée par un COT-mètre (§B.III.1.b). Le temps de réaction a été fixé à 2 heures. Le choix de ce temps de réaction plus court s'est fait pour limiter l'auto-oxydation du catéchol. Il s'agit ici de s'affranchir le plus possible de ce phénomène afin d'améliorer la compréhension des mécanismes d'interaction de notre système sorbant-sorbat. En effet, on a vu dans la partie bibliographie que le catéchol avait une forte propension à l'auto-oxydation et à la polymérisation en fonction du pH (§A.II.2.d). Néanmoins le catéchol est représentatif de molécules organiques présentant des fonctions -OH, abondantes dans les produits naturels et qui devrait posséder une certaine affinité avec les ions Ca^{2+} .



Figure 20: Photos du réacteur et hélice.

Pour l'étude de la sorption du catéchol par des matrices phosphocalciques, les connaissances étant moins avancées, et notre matrice particulièrement complexe, nous avons décidé d'utiliser plusieurs types de matrices minérales pour améliorer la compréhension. Ainsi, nous avons choisi d'utiliser en complément de notre matrice Ca-HA sous forme poudre, cette même matrice dopée au zinc et issue de nos expériences de sorption. Nous avons

B. Techniques et méthodes expérimentales

aussi utilisé du CCP (carbonate de calcium) pur et une matrice Ca-HA synthétisée à 80°C afin d'obtenir une conversion maximale du carbonate introduit. Le dispositif utilisé pour cette synthèse à 80°C est le même que présenté au paragraphe B.I.2. Le réacteur étant muni d'une double enveloppe permettant la chauffe par l'intermédiaire d'un bain thermostaté.

III. Méthodes d'analyses et de caractérisations

Dans cette partie, nous décrivons les différents types d'appareillages utilisés au cours de ce travail. Ces techniques d'analyses et de caractérisations sont déterminantes pour une compréhension la plus juste possible de notre système, que ce soit pour l'analyse des phases solides, c'est à dire les matrices Ca-HA synthétisées ou les solides récupérés après sorption, et pour l'analyse des phases liquides.

1) *Phase liquide*

a) **Analyse élémentaire, ICP-AES**

La spectrométrie d'émission atomique couplée à une source de plasma (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy : ICP-AES) a été utilisée pour la détection et la mesure des métaux en solution ou dans les solides après minéralisation. C'est un outil privilégié d'analyse en science environnementale. Cette technique instrumentale permet d'analyser quantitativement la plupart des éléments chimiques dans des échantillons.

L'émission atomique utilise la propriété des atomes de passer d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau inférieur en émettant des raies spectrales de longueurs d'ondes caractéristique d'un élément. Cette technique repose donc sur la mesure de cette énergie émise sous forme d'un rayon lumineux à une longueur d'onde spécifique, pour un atome qui passe d'un état excité à un état moindre. L'excitation de l'élément est due à son atomisation, c'est à dire à sa dissociation en atome ou en ion libre. L'intensité lumineuse mesurée est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. Une étape de calibration fine et récurrente est nécessaire pour une détermination précise de la concentration. La gamme de calibration est de 0,01 à 200 ppm. La limite de détection est 10 ppb.

Dans cette étude, on s'est intéressé à doser principalement le zinc (Zn), le calcium (Ca), le phosphore (P) et le potassium (K). Les échantillons liquides sont filtrés à 0,45 µm et ne nécessitent pas de préparation préalable. Cependant, des dilutions adéquates doivent être effectuées en fonction des concentrations mises en jeu au cours des différentes expériences.

Le spectromètre utilisé au cours de cette thèse est de marque Jobin Yvon Horiba, modèle Ultima-2.

b) **Carbone Organique Total, COT liquide**

L'appareil utilisé est de marque Shimadzu, modèle TOC 5050A. La **Figure 21** présente le schéma de fonctionnement général de l'appareil.

B. Techniques et méthodes expérimentales

Le principe de l'analyse est le suivant : le carbone présent dans l'échantillon peut se trouver sous forme minérale (carbonates, hydrogénocarbonates) ou organique.

La mesure du COT est donc effectuée en deux étapes :

- Une fraction de l'échantillon est envoyée dans une colonne de quartz, placée dans un four à 680°C et remplie d'un catalyseur Pt/Al₂O₃ en billes. Un balayage d'air ultrapur, à un débit de 150 mL/min, permet la combustion complète de l'échantillon. En sortie de four, un détecteur infrarouge non dispersif permet de quantifier le CO₂ formé. Après calibration, l'appareillage indique directement la teneur en Carbone Total (CT), en mg/L.
- L'autre fraction de l'échantillon passe dans un réacteur contenant de l'acide orthophosphorique à 25%. Le pH acide induit la transformation des carbonates et des hydrogénocarbonates en CO₂ gazeux. Celui-ci est entraîné par le balayage d'air vers le même détecteur IR. On obtient ainsi la mesure du Carbone Inorganique (CI).
- La différence (CT-CI) représente la teneur en COT, en mg/L.

L'ensemble de l'analyse est automatisé et la répétabilité de la mesure est de 0,1%. Chaque échantillon est injecté deux fois sur le port CT et CI. La limite de détection est de 0,01%.

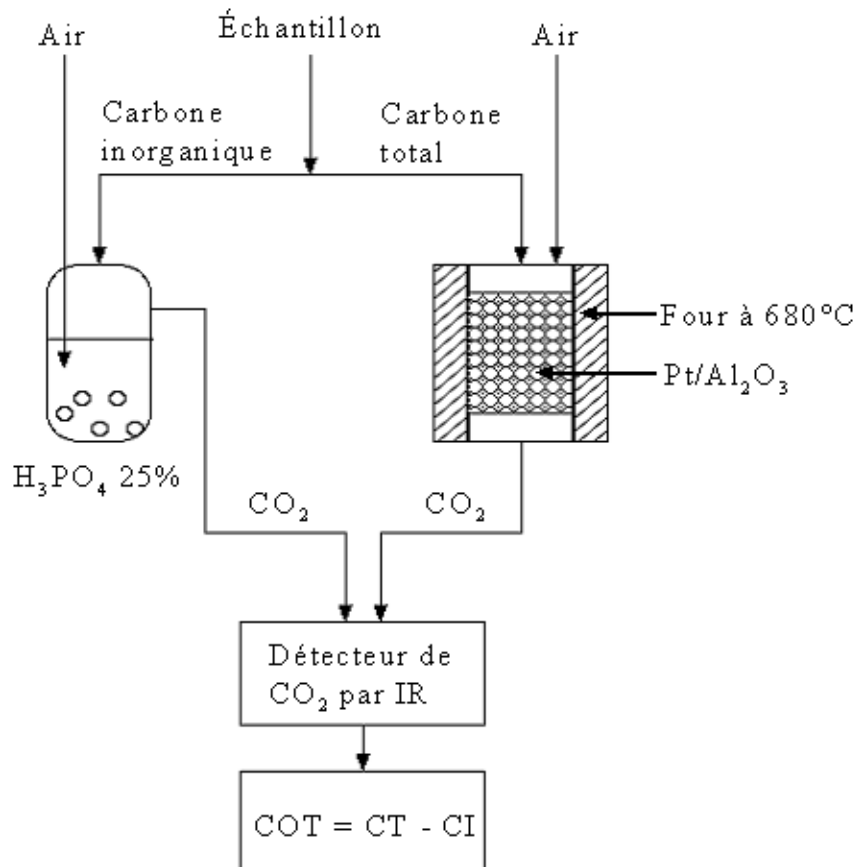


Figure 21 : Schéma de principe du TOC liquide.

B. Techniques et méthodes expérimentales

c) Chromatographie liquide haute performance (CLHP)

En complément à la mesure du COT, des analyses chromatographiques ont été effectuées par CLHP (Chromatographie Liquide Haute Performance). L'objectif étant la quantification de la molécule et de détecter d'éventuels intermédiaires d'oxydation sur nos temps de réaction.

La CLHP est une technique séparative analytique. Elle consiste à faire migrer les constituants à séparer sur une phase stationnaire immobile à l'aide d'une phase mobile liquide de nature différente. Selon l'affinité de chaque molécule pour respectivement la phase stationnaire et la phase mobile, elle sera plus ou moins rapidement entraînée, permettant la séparation des différents constituants présents et leur quantification.

Les caractéristiques de l'appareillage ainsi que les conditions d'utilisation sont les suivantes :

Pompe :	A gradient, Dionex GP50
Volume d'injection :	10 μ L
Eluant :	Mélange de H ₂ SO ₄ 0.01M et acétonitrile 99,9%
Débit :	1,3 mL/min
Colonne :	Hamilton PRP-X 300 (250*4,1 mm)
Détecteur :	Dionex AD20 Absorbance (UV/Vis)

Une colonne PRP-X 300 (Hamilton) a été utilisée. Elle permet l'identification de divers composés aromatiques et aliphatiques de types acides carboxyliques [WEI06]. Le **Tableau 10** recense les temps de rétention et la longueur d'onde correspondante des différents composés détectables.

Tableau 10 : Temps de rétention des composés aromatiques et des acides carboxyliques.

Composé	Temps de rétention (min)	Longueur d'onde d'analyse
Acide oxalique	1,6	220 nm
Acide formique	2,3	220 nm
Acide maléique	2,9	220 nm
Hydroquinone	6,0	220 nm
Catéchol	8,4	220 nm
p-Benzoquinone	9,0	250 nm

B. Techniques et méthodes expérimentales

La phase mobile est composée de H_2SO_4 0,01M et d'acétonitrile dont les proportions varient en fonction du temps (**Tableau 11**).

Tableau 11 : Gradients de concentration de l'acétonitrile dans l'éluant.

Intervalle de temps (min)	% acétonitrile en volume
0 à 5 min	5 à 25%
5 à 15 min	25 à 40%
15 à 17 min	40%
17 à 20 min	40 à 5%

Les mesures par CLHP ont été utilisées principalement pour la mesure de concentration en catéchol.

2) Phase solide

a) Propriétés texturales

i. Distribution granulométrique

Les distributions granulométriques caractéristiques des particules de poudre ou gel ont été obtenues grâce à un granulomètre laser *Mastersizer 2000 HYDRO 2000S* de MALVERN en voie humide avec l'utilisation d'éthanol comme solvant. La gamme d'analyse de l'appareil s'étend de 0,02 à 2000 μm .

ii. Surface spécifique (Sp) et porosité

La mesure de la surface spécifique (Sp) des matrices Ca-HA solides ont été déterminées par la méthode BET. Elle repose sur l'adsorption physique d'un gaz sur un solide et sur les caractéristiques thermodynamiques de ce phénomène, à savoir son exothermicité et sa réversibilité. Cette technique consiste à laisser entrer un gaz (l'adsorbat) dans une cellule contenant l'échantillon solide de masse connue (l'adsorbant). La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules (He ou N_2 en général). On considère ici toute la surface de chaque particule, « porosité ouverte » comprise. On parle de « porosité ouverte » lorsqu'une cavité débouche à la surface. Dans ce cas-là, les fluides peuvent diffuser dans le pore. La surface spécifique est l'une des caractéristiques les plus importantes pour un matériau sorbant. En effet, la plupart des mécanismes de sorption dépendent directement de la surface du matériau en contact avec le sorbat.

L'appareil utilisé pour cette mesure est de marque *Micromeritics Gemini 2370*. Le dégazage s'effectue avec l'appareil VACPrep 061 à une température de 105°C et à pression réduite sous un flux d'hélium. L'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de

B. Techniques et méthodes expérimentales

pressions connues de gaz (ici l'azote) dans la cellule et par la mesure de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression du système. La température du système reste constante et égale à celle de l'azote liquide (77 K).

En complément, des mesures de distribution de tailles des pores ont été réalisées avec un appareil ASAP 2010 de chez *Micromeritics* en conditions similaires.

iii. Densité vraie

Les mesures de densité vraie ou masse volumique vraie ont été réalisées sur les échantillons sous forme poudre uniquement. L'appareil utilisé est un pycnomètre à hélium *Micromeritics Accupyc 1330*. Celui-ci permet de déterminer la masse volumique d'un matériau massif, divisé ou poreux à partir de la mesure très précise du volume d'un échantillon de masse connue. La masse volumique de l'échantillon est calculée en moyennant 10 mesures effectuées automatiquement par l'appareil. L'erreur est d'environ 0,3%.

iv. MEB-EDS

La microstructure des différentes matrices solides a été caractérisée avec un microscope conventionnel (MEB Philips XL30) à canon à émission de champ et à pression contrôlée. Le principe consiste à balayer la surface d'un échantillon avec un fin faisceau d'électrons pour obtenir une image de cette surface. Le MEB est équipé d'un détecteur d'électrons secondaires (SE), d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE) et d'un détecteur EDS (EDAX DX4). Les électrons rétrodiffusés et/ou secondaires sont recueillis en synchronisant la détection au balayage du faisceau incident. On distingue deux types de contrastes :

- Le contraste topographique, lié au taux d'électrons rétrodiffusés et à leur accès au détecteur en fonction de la topographique.
- Le contraste chimique, lié au facteur de diffusion de l'atome et donc à son numéro atomique. Un atome lourd pourra se distinguer par une zone brillante, à l'opposé d'un atome léger. Ceci est dû au nombre plus élevé d'électrons rétrodiffusés.

Le volume d'interaction est appelé poire de diffusion. La **Figure 22** représente schématiquement l'interaction entre un faisceau d'électrons et la matière ainsi que la notion de poire de diffusion. La résolution spatiale et la profondeur analysée sont de l'ordre du micron. Cela peut poser des problèmes particuliers pour l'analyse de petites particules.

B. Techniques et méthodes expérimentales

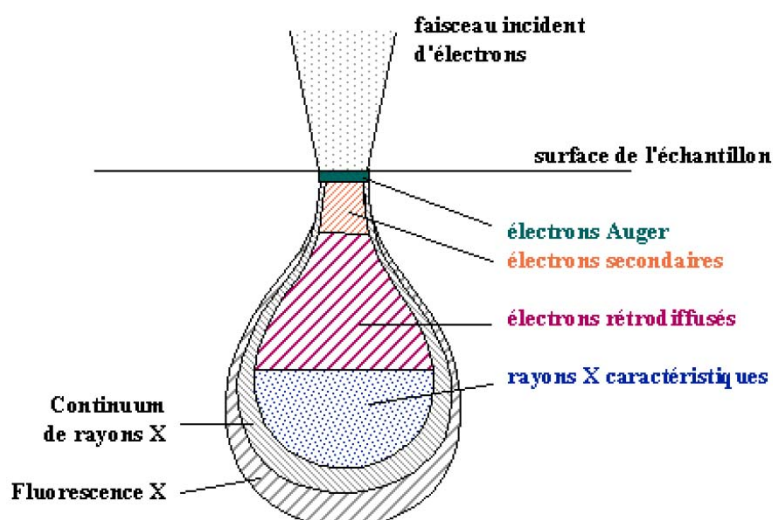


Figure 22: Interaction faisceau d'électrons-matière et notion de poire de diffusion.

L'utilisation du MEB a été principalement d'observer et de comparer les microstructures globales et surfaciques des différentes matrices. Cette analyse microstructurale permet de faire une corrélation (analyse phénoménologique) avec les résultats de caractérisation et d'analyse trouvés. Certaines observations aux forts grossissements ont été réalisées après métallisation de l'échantillon avec un film de platine dans un évaporateur sous vide, de façon à augmenter la conduction électronique lorsqu'elles sont soumises au bombardement du faisceau électronique. La tension d'accélération peut varier de 10 à 30 kV et les grossissements utilisés sont compris entre 500 et 10 000.

b) Analyses chimiques globales

i. DRX

La diffraction des rayons X est une technique non destructive permettant d'obtenir des informations détaillées sur la composition et la structure cristallographique de produits divers. La caractérisation de phase des matrices Ca-HA solides a été faite sur un diffractomètre Philips PanAlytical X'Pert équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{Cu}=1,54\text{\AA}$). L'acquisition des données est effectuée par une unité de contrôle pour des angles de 2 theta (2θ) compris entre 10 et 75°. Le logiciel X'Pert High score a été utilisé pour l'exploitation et le traitement des données pour l'identification de phases. Les positions et les intensités des raies de diffraction observées sont comparées à celle données par les fiches de références JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

ii. IRTF

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des groupements fonctionnels présents dans le matériau. Les spectres infrarouges des matrices Ca-HA ont été obtenus en utilisant un

B. Techniques et méthodes expérimentales

spectromètre de marque *SHIMADZU – 8400S* en mode réflexion diffuse. Le domaine infrarouge est balayé sur la gamme 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} , correspondant au domaine d'énergie de vibration des molécules.

iii. COT solide

Le principe de la mesure du COT sur des échantillons solides est sensiblement similaire à la détermination en phase liquide (§B.III.1.b). L'analyse se fait également en deux étapes :

- La détermination de la concentration en carbone total (CT) se déroule en plaçant une masse connue de l'échantillon à analyser dans une nacelle en céramique que l'on introduit ensuite dans un tube à combustion porté à 1000°C sous courant d'air ultrapur. Le carbone est transformé en dioxyde de carbone et est quantifié dans la cellule infrarouge du COT liquide.
- De la même manière, la concentration en carbone inorganique (IC) se fait en plaçant une masse connue de l'échantillon dans une nacelle en céramique. Celui-ci est acidifié par ajout d'acide phosphorique à 25% et on introduit la nacelle dans un four porté à 200°C sous courant d'air ultrapur. Les carbonates présents sont alors transformés en dioxyde de carbone et quantifiés dans la cellule infrarouge du COT liquide.

Cette mesure est effectuée sur le module SSM 5000 A de l'analyseur TOC 5050 de marque SHIMADZU. Les conditions d'utilisation imposent à l'échantillon d'avoir une taille de particules inférieures à $130\text{ }\mu\text{m}$. Egalement, étant donné que le COT est déterminé sur la base d'un échantillon d'une masse d'environ 200 mg, l'homogénéité du matériau est une condition essentielle au caractère représentatif des résultats de l'analyse.

iv. ICP-AES

L'analyse élémentaire des phases solides par ICP-AES nécessite une étape de minéralisation de l'échantillon pour le solubiliser totalement. Le protocole de minéralisation consiste à peser exactement une masse de solide d'environ 0,25 g dans un tube en PTFE de 50 mL. Ensuite, 3,75 mL d'acide chlorhydrique à 38% et 1,25 mL d'acide nitrique à 68% y sont ajoutés. L'échantillon est alors placé dans un dispositif de minéralisation, modèle *DigiPREP* de SCP Science. Ce dispositif permet de chauffer l'échantillon suivant un programme de température défini (90°C pendant 1 h dans notre étude). Une fois dissous, l'échantillon liquide résultant est transféré dans une fiole jaugée de 50 mL que l'on complète à l'eau déminéralisée.

v. Humidité résiduelle

La mesure de l'humidité résiduelle (ou humidité brute) est déterminée suivant selon la norme NF X31-102 qui consiste à sécher une masse m_0 de l'échantillon dans une étuve à 105°C jusqu'à stabilisation de la masse m_1 . Un temps d'étuvage de 24 h est suffisant. La

B. Techniques et méthodes expérimentales

différence de masse correspond à la masse d'eau. Le pourcentage d'eau dans l'échantillon est calculé suivant l'équation 40 :

$$H_r = \left(\frac{m_0 - m_1}{m_0} \right) * 100 \quad (40)$$

vi. Produit de solubilité des solides, K_s

Le protocole opératoire consiste à peser exactement une masse d'environ 0,4 g dans un bécher en verre de 100 mL. Ensuite, on ajoute 50 mL d'eau déminéralisée. Le bécher est couvert à l'aide d'un film de scellage (*Parafilm*) pour limiter l'évaporation d'eau et la dissolution de CO₂ atmosphérique. Le pH est suivi à l'aide d'une électrode SCHOTT® Instruments A7780, préalablement étalonnée.

A l'arrêt de l'agitation, la suspension est filtrée sous fiole à vide (Millipore-MCE 0,45 µm). Le filtrat est acidifiée avant analyse élémentaire par ICP-AES.

c) Analyses chimiques de surface

i. MEB-EDS

L'utilisation de la microanalyse chimique EDS (de marque *EDAX DX4*) permet d'identifier et de semi-quantifier les éléments chimiques présents à la surface d'un échantillon grâce aux rayons X caractéristiques qu'il émet.

Des essais de cartographie X pour observer la répartition des éléments chimiques à l'échelle d'une particule ou d'agglomérat de particule ont également été effectués. L'échantillon nécessite au préalable une préparation adéquate, à savoir un enrobage à froid, pour obtenir une surface plane. L'enrobage a été effectué avec une résine (Mecaprex MA2 type Epoxy) et un durcisseur (MA2 triéthylène tetramine). Après réticulation et durcissement, une phase de polissage mécanique est nécessaire pour attaquer, de manière transversale, les grains enrobés. L'obtention d'une surface lisse et uniforme de l'enrobé, s'obtient par abrasion à l'aide de papiers incrustés de carbure de silicium (SiC) de grade progressif, montés sur des tourets de polissage. La diminution de la taille des grains d'abrasif d'un papier à l'autre permet progressivement d'affiner l'état de polissage et de diminuer la rugosité moyenne. La finition s'effectue avec un feutre imprégné de poudre de diamant.

ii. XPS

La spectroscopie de photoélectrons X ou XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur d'environ 10 nm. La technique est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés de l'échantillon sous l'impact de rayons X d'énergie $h\nu$ connue et de l'ordre du keV (**Figure 23**) dans le cas des sources conventionnelles (Al et Mg). Tout électron de cœur ou de valence ayant une énergie de liaison inférieure à $h\nu$ peut être éjecté. Cette

B. Techniques et méthodes expérimentales

énergie est alors accessible par la relation de conservation de l'énergie : $E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}} - W$ (travail de sortie ou fonction d'extraction du spectromètre). L'énergie de liaison est donc caractéristique d'une couche électronique donnée pour un élément donné. En fixant l'énergie transférée ($h\nu$) et en mesurant l'énergie cinétique, il est possible de remonter à l'énergie de liaison des électrons donc à la nature de l'atome excité.

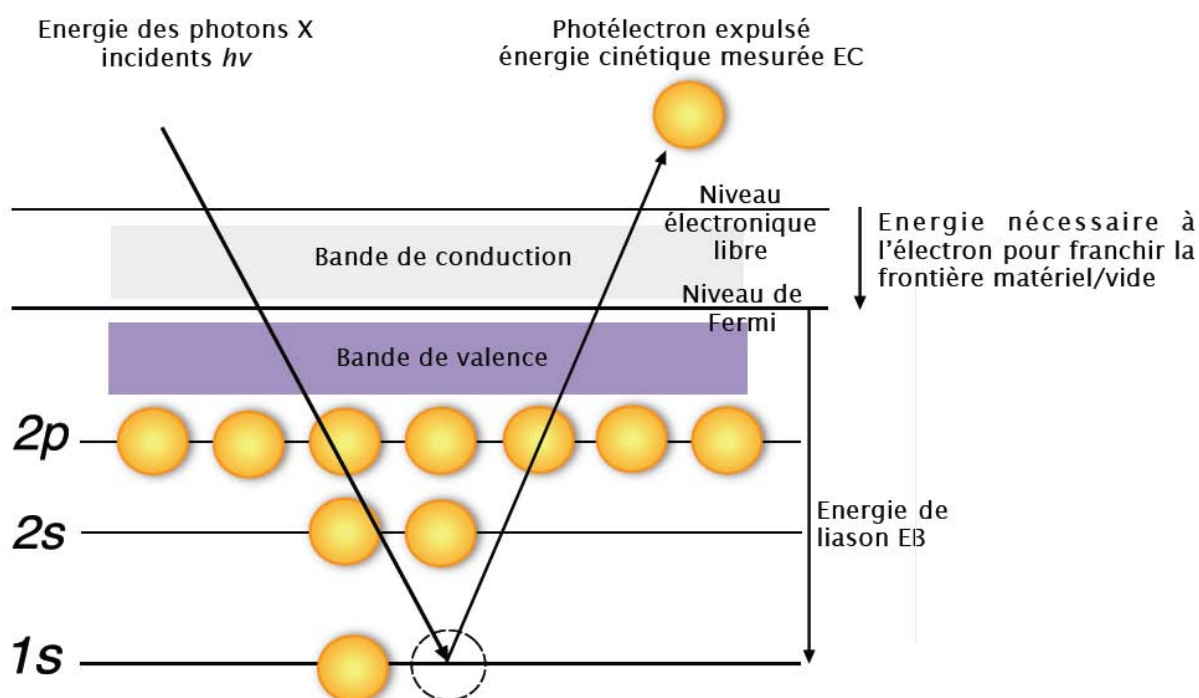


Figure 23: Diagramme de conservation de l'énergie.

Tous les éléments sont détectables sauf l'hydrogène et l'hélium. La nature des liaisons chimiques et les pourcentages atomiques sont obtenus par traitement des données. Cette technique d'analyse est non destructive mais sensible aux gaz et aux produits adsorbés en surface provenant de l'air.

Les résultats sont obtenus sous forme d'un spectre composé de pics qui caractérisent les éléments présents à la surface. L'aire du pic permet le calcul de la concentration élémentaire en % atomique. Un deuxième type de spectre peut être réalisé : le spectre spécifique d'un élément. Lorsqu'on déconvolue le pic, on peut connaître les liaisons chimiques de l'atome.

Le spectromètre utilisé est le K-alpha de Thermo scientific. Les analyses XPS ont été réalisées en utilisant une source d'excitation monochromatique Al K α (1486,6 eV). La surface d'analyse est de 400 μm , donc sur un lit de poudre, les valeurs en % atomique données seront la moyenne de plusieurs particules. Les spectres de photoélectrons sont calibrés en énergie de liaison par rapport à l'énergie de la composante C-C du carbone C1s à 284,8 eV (+ ou - 0,1 eV). L'analyse est semi-quantitative. La limite de détection est de 0,1% atomique et l'erreur sur la quantification est de 5 à 10%.

B. Techniques et méthodes expérimentales

Les analyses XPS ont été réalisées au centre CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et Ingénierie des Matériaux) à Toulouse.

iii. pH-métrie

Une unité de titration de pH automatisée a été utilisée pour la stabilisation des pH des suspensions étudiées pour les essais de lixiviation. L'appareil utilisé est le *Titroline Easy* de marque Schott Instruments.

iv. pH_{pzc}

Parmi les différentes méthodes d'identification des fonctions de surface des matériaux, la mesure du point de charge nulle dit potentiel zêta (pH_{pzc}) peut être un bon indicateur des interactions entre particules. Le pH_{pzc} correspond à la valeur de pH pour lequel la charge nette de la surface du matériau est nulle. Ce paramètre peut s'avérer très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. C'est le cas des charbons actifs par exemple [FAR04].

La détermination du point de charge nulle peut se faire par méthode électrochimique ou titrages massiques [BEL71 ; LUN09]. Une façon simple et rapide adoptée au laboratoire pour la détermination du pH_{pzc} consiste à placer 50 mL de solution électrolytique (KNO_3 0.01 M) en bēcher fermé à l'aide d'un *parafilm*, puis à ajuster le pH à une valeur comprise entre 2 et 12 par addition de solutions de KOH ou HNO_3 0,1 M. On ajoute ensuite 0,15 g d'échantillon solide de la matrice Ca-HA à caractériser. Les suspensions sont maintenues sous agitation pendant 48 h à température ambiante, et le pH final est alors déterminé. Le pH_{pzc} est le point où la courbe $\text{pH}_{\text{initial}}$ vs pH_{final} intercepte la ligne $\text{pH}_{\text{initial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ [FAR04 ; SMI00].

d) Analyses thermiques

i. ATG-DSC

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique de caractérisation destinée à déterminer les transformations d'un échantillon par le suivi de la variation de masse en fonction de la température. Cette analyse repose sur un haut degré de précision pour trois types de mesures : la masse, la température et la variation de température.

La calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC : Differential Scanning Calorimetry) est une méthode dynamique de mesure de dégagement de chaleur (phénomène exothermique) ou d'adsorption de chaleur (phénomène endothermique). Elle mesure les différences de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence pendant un cycle de température.

Les analyses ATG ont été réalisées sur l'appareil *SDT Q600* de *TA instruments* (**Figure 24**) qui couple la mesure thermogravimétrique (ATG) et la mesure du flux de chaleur (DSC). Les échantillons ont été analysés sous flux d'air ou d'azote à un débit de 100 mL/min, sur une plage de température allant de la température ambiante à 1000°C. Des vitesses de

B. Techniques et méthodes expérimentales

chauffe de 5 et 20°C/minute ont été employées. La masse de solide analysée varie entre 20 et 30 mg par analyse et est placé dans des creusets en alumine ouverts.



Figure 24 : Illustration de l'appareil SDT Q600 (TA Instruments).

ii. TMA

Les mesures dilatométriques des poudres ont été réalisées sur le dilatomètre SETSYS 16/18 (SETARAM). La technique de dilatométrie permet de suivre la dilatation ou la densification et donc le frittage thermomécanique de matrice solide en fonction de la température. Les analyses ont été faites dans un ensemble creuset-palpeur en alumine sur environ 200 mg d'échantillon, de 30 à 1000°C avec un isotherme de 2 h. La rampe de température est de 5°C/min et la charge appliquée sur l'échantillon est de 5 g. L'objectif ici est de déterminer la porosité de nos échantillons. Celle-ci pourra être corrélée à l'évolution thermique de la poudre et à son frittage en particulier.

iii. Calcination

Les calcinations des poudres phosphocalciques dopées en métal ou non, ont été réalisées dans un four statique Nabertherm L5/11/P320.

C.Résultats et discussions

C. Résultats et discussions

Ce chapitre regroupe les résultats sur la caractérisation des matrices Ca-HA préparées au laboratoire, les expériences de sorption et de lixiviation du zinc ainsi que les résultats sur les interactions du catéchol avec différentes matrices phosphocalciques.

La caractérisation des matrices Ca-HA (dopées par un métal ou non) est une étape primordiale pour l'appréhension des mécanismes d'interaction à l'interface solide-liquide. En effet, pour connaître notre matériau et comprendre l'évolution du système par la suite, les études cinétiques et thermodynamiques seront corrélés à la caractérisation structurale chimique, physique et thermique des poudres.

Dans une première partie, on s'intéressera à la préparation et aux résultats de caractérisations des matrices Ca-HA (gel et poudre). Dans une seconde partie, l'ensemble des résultats sur la sorption du zinc sont associés, d'une part avec l'utilisation de la poudre Ca-HA (Ca-HA-P) et d'autre part avec la forme gel (Ca-HA-G). Une discussion générale sur la réactivité des deux formes utilisées dans la sorption du zinc sera effectuée avant de s'intéresser, dans une troisième partie, à la stabilité et la disponibilité du zinc piégé dans ces matrices. Enfin, la dernière partie portera sur l'étude des interactions de nos matrices phosphocalciques avec le catéchol, molécule modèle choisie dans ce travail.

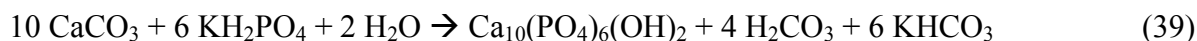
I. Caractérisation des matrices Ca-HA

Le protocole de préparation des poudres et gels Ca-HA a été précisé dans la partie B. Techniques et méthodes expérimentales (§B.I.2). Celui-ci s'est appuyé sur les conditions opératoires établies au cours de la thèse de M. Chkir [CHK11]. Ce protocole nous a permis d'obtenir des poudres et/ou des gels phosphocalciques amorphes très réactifs. Le procédé expérimental utilisé ne fait pas intervenir de haute température, ni d'étape de séparation et purification dans le cas du gel. Au cours de la réaction de synthèse, le pH n'est pas régulé, mais celui-ci augmente dû à la basicité de la calcite jusqu'à atteindre une valeur d'environ 8 au bout de 48 heures de réaction correspondant à l'arrêt de l'agitation. Ces conditions (de pH) sont thermodynamiquement favorables pour l'obtention de phosphate de calcium apatitique [ELL94].

Nous allons ici détailler les résultats de caractérisation obtenus, d'une part au cours du suivi de la synthèse de Ca-HA et d'autre part sur les caractéristiques physiques, chimiques et thermiques des produits finaux. Cette caractérisation a été faite à l'aide de divers appareillages présentés dans la partie Techniques et méthodes expérimentales (§B.III). La caractérisation la plus fine possible est ici une étape déterminante pour ensuite la compréhension des mécanismes à l'interface solide-liquide. On s'appuiera notamment sur les nombreux travaux présents dans la littérature et les connaissances aujourd'hui avancées des systèmes phosphocalciques. Il n'en demeure pas moins que ce type de matrice reste par nature, très complexe et sujet à controverse.

1) Synthèse des matrices Ca-HA

La réaction de synthèse (Eq. 39, §B.I.2) mise en jeu pour la préparation des matrices phosphocalciques est rappelée ici :



Les sources de calcium et phosphore utilisées comme réactifs, sont ajoutées en proportions stœchiométriques vis à vis de l'hydroxyapatite pour favoriser sa formation, soit un rapport molaire Ca/P = 1,67.

a) Identification des intermédiaires réactionnels

i. Suivi du pH

L'évolution du pH au cours de la synthèse de Ca-HA a été suivie toutes les 5 secondes. Le pH de la solution initiale de dihydrogénophosphate de potassium est acide, de l'ordre de 4,2. Lorsque le carbonate de calcium y est ajouté, celui-ci réagit immédiatement avec la solution acide en libérant du gaz carbonique. La **Figure 25** présente l'évolution du pH au cours des 60 premières minutes de réaction. Le temps zéro correspond au début de l'ajout du carbonate de calcium. Le temps d'introduction du CaCO_3 est d'environ 20 minutes et l'agitation de la suspension dure 48 h.

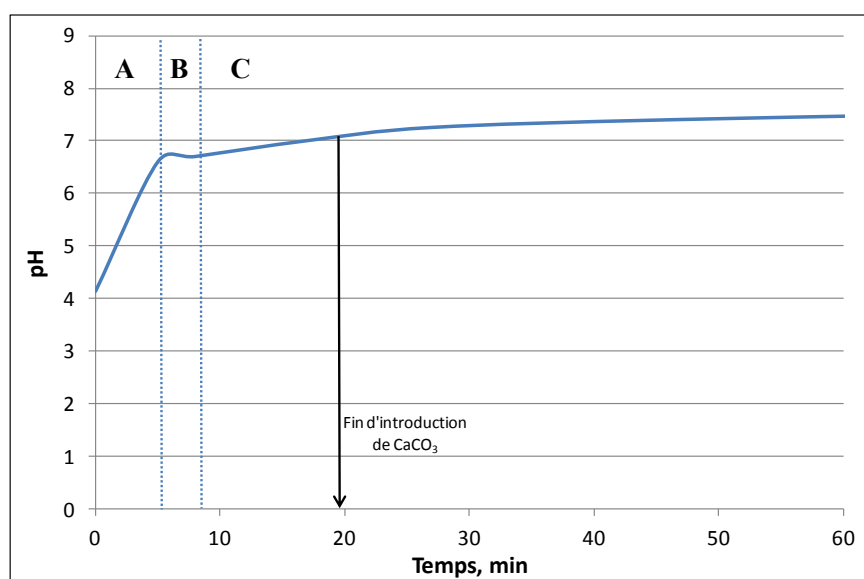


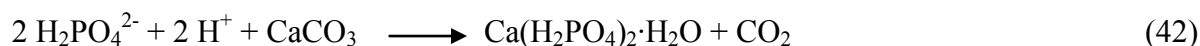
Figure 25 : Evolution du pH durant les 60 premières minutes de réaction de synthèse.

Au cours des 5 premières minutes de réaction, le pH augmente très rapidement jusqu'à une valeur de 6,6 (Zone A, **Figure 25**). Le dégagement de gaz carbonique dû à la dissolution du carbonate de calcium, est accompagné d'une émulsion assez violente. L'attaque acide sur la poudre de carbonate de calcium entraîne la consommation de protons H^+ suivant l'équation 41 :

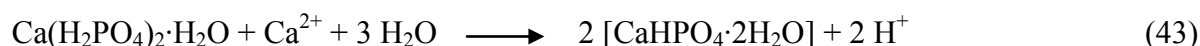


C. Résultats et discussions

La présence d'ions calciques Ca^{2+} dans la solution d'ortho-phosphates entraîne alors la précipitation rapide de premières espèces phosphocalciques. D'après le diagramme de distribution des espèces d'ortho-phosphates en fonction du pH (**Figure 1**), l'espèce majoritaire à un pH de 4,2 est $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ à 98,6 %. La formation du phosphate monocalcique monohydraté (MCPM, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) est attendue suivant l'équation 42 :

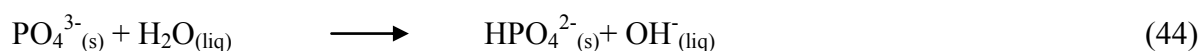


L'apport continu d'ions calciques en solution, associé à l'augmentation du pH favorise alors la formation d'un second intermédiaire dans la formation d'hydroxyapatite phosphocalcique. Il s'agit du phosphate dicalcique dihydraté (DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou brushite. La formation de brushite entraîne le relargage de protons H^+ en solution suivant l'équation 43. La résultante est la stagnation du pH (zone B, **Figure 25**), voire une légère diminution, durant quelques minutes à partir d'un pH de 6,6. Cela peut être expliqué par la compensation temporaire établie entre la consommation de protons pour la dissolution de CaCO_3 (Eq. 41) et le relargage de protons via la formation de brushite (Eq. 43).



Après ce plateau (zone B, **Figure 25**), le pH augmente lentement jusqu'à un pH de 7,4 à 60 minutes de réaction (zone C, **Figure 25**), pour tendre ensuite vers une valeur de 8 à 48 h de réaction. Des observations similaires ont été reportées pour une synthèse à partir de carbonate de calcium et d'autres sels de l'acide ortho-phosphorique [PHA12a].

Concernant la forme gel utilisée, celui-ci est stocké directement en pot fermé à 48 h de réaction. Le maintien des particules en suspension aqueuse entraîne très rapidement l'augmentation du pH à une valeur de 9,5 pour se stabiliser au alentour de 10. Une hydrolyse continue des groupements PO_4^{3-} de la structure apatitique mal cristallisée pourrait expliquer cette augmentation du pH après l'arrêt de l'agitation [ELL94 ; HEU77 ; REY09]. La surface de Ca-HA en milieu aqueux comprendrait donc des groupes HPO_4^{2-} .



ii. Analyses ATG-DSC

La **Figure 26** présente les résultats d'analyses thermiques obtenus par ATG-DSC, sur les poudres phosphocalciques à différents temps de réaction (2, 24 et 48 h) et le carbonate de calcium initial. Les poudres phosphocalciques ont été au préalable filtrées, lavées puis séchées à l'étuve à 105°C avant analyse. La **Figure 27** présente les courbes thermogravimétriques dérivées (DTG) obtenues par traitement informatique des données ATG (TA Universal Analysis 2000).

C. Résultats et discussions

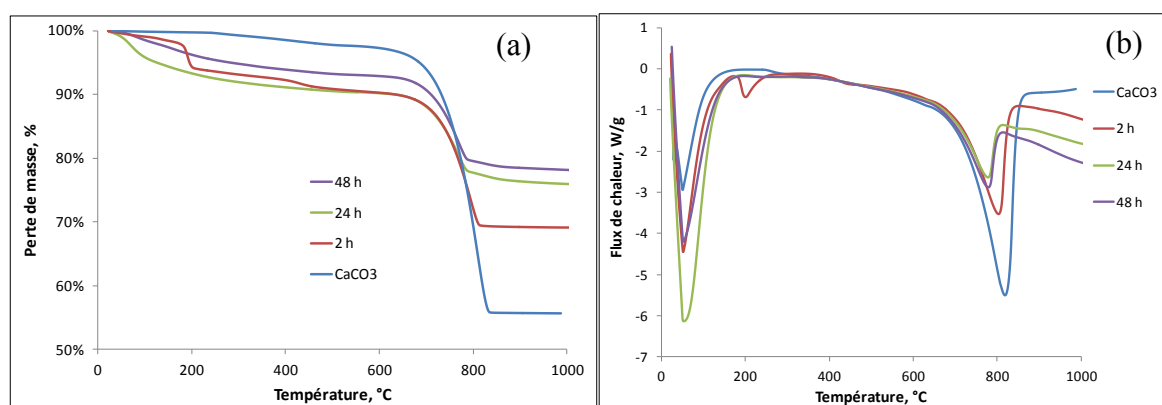


Figure 26 : (a) Courbes thermogravimétriques (TG) et (b) DSC du carbonate de calcium pur (CaCO_3) et des poudres Ca-HA à 2 h, 24 h et 48 h de synthèse à température ambiante.

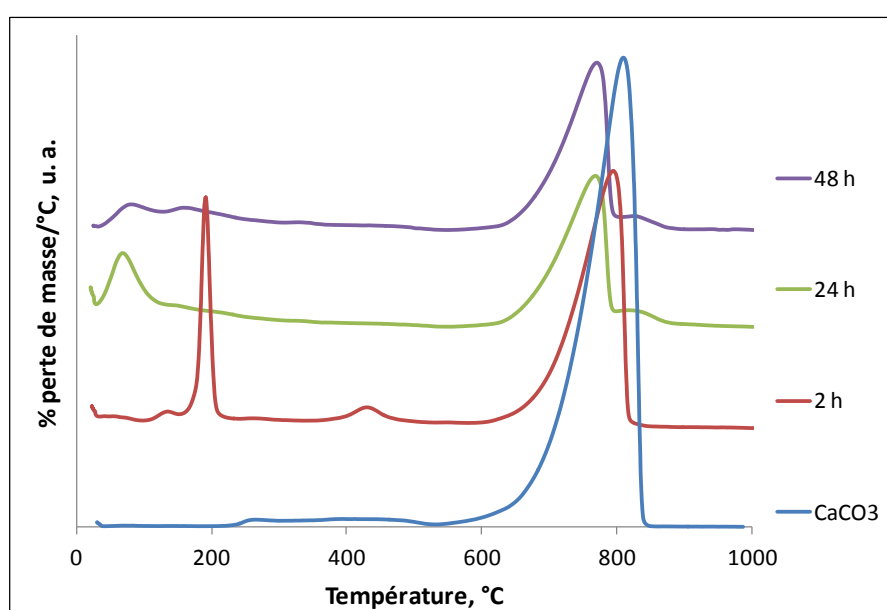
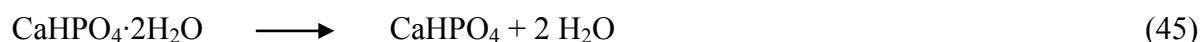


Figure 27 : Dérivées des courbes thermogravimétriques (DTG) du carbonate de calcium pur (CaCO_3) et des poudres Ca-HA à 2 h, 24 h et 48 h de synthèse.

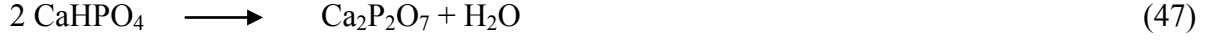
La première perte de masse observée pour une température inférieure à 100°C , est attribuée à la perte de l'eau résiduelle dans les échantillons (entre 1 et 4% massique). Ensuite, seul l'échantillon prélevé à 2 h de réaction (en rouge, **Figure 27**) présente une perte de masse (1% massique) notable entre 110 et 150°C . Celle-ci est attribuée à la perte de l'eau de cristallisation du phosphate monocalcique monohydraté (MCPM, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) toujours présent à 2 h de réaction. Un intermédiaire important présent dans l'échantillon à 2 h de réaction, est la brushite, avec une perte de son eau de cristallisation entre 155 et 230°C (4% massique). La déshydratation de la brushite engendre la formation de phosphate dicalcique anhydre (DCPA, CaHPO_4) ou monétite (Eq. 45).



La monétite est ensuite transformée thermiquement en pyrophosphate de calcium ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) par condensation (Eq. 46 et 47). La perte de masse caractéristique de cette

C. Résultats et discussions

transformation se situe entre 365 et 510°C (2% massique). Sur les échantillons à 24 et 48 h de réaction, ces différents intermédiaires ne sont plus détectés par ATG de manière évidente.



La perte de masse principale observée entre 550 et 830°C sur les différents échantillons correspond au dégagement de gaz carbonique suite à la décomposition du carbonate de calcium restant en chaux vive (CaO) (Eq. 48).



En ce qui concerne les échantillons à des temps de réaction avancés (24 et 48 h), on peut observer sur la **Figure 27** une petite perte de masse entre 800 et 900°C (environ 1,4% massique). Celle-ci pourrait être attribuée à la décarbonatation d'une apatite carbonatée de type B [ELL94 ; PHA12b]. La température de décarbonatation de ce type de matrice peut s'étaler de 550 jusqu'à 1000°C [ELL94]. Cette hypothèse est renforcée du fait de l'utilisation de carbonate de calcium comme réactif de départ, qui entraîne la production de gaz carbonique et la présence d'anions carbonates en solution. L'analyse des gaz à la sortie du four de l'appareil ATG-DSC a confirmée cette hypothèse [PHA13].

Sur la **Figure 26 (b)**, on peut remarquer que toutes les pertes de masse référencées auparavant sont endothermiques et correspondent bien, vers 100 et 180°C à l'évaporation d'eau, et vers 800°C à la perte de CO₂.

b) Taux de conversion des réactifs

i. Phase solide par ATG

A partir des courbes ATG (**Figure 26 (a)**) et de l'équation 48, on peut également remonter au taux de carbonate de calcium restant dans le solide. Le **Tableau 12** liste l'évolution du taux de carbonate restant dans la phase solide et une estimation du taux de conversion (χ_{CaCO_3}) en carbonate de calcium calculé à l'aide de l'équation 49 :

$$\chi_i = \frac{n_{i,0} - n_{i,t}}{n_{i,0}} \quad (49)$$

Où n_i est la quantité de matière d'un réactif i et les indices 0 et t représentent respectivement l'état initial et un temps ultérieur donné.

C. Résultats et discussions

Tableau 12 : Taux de carbonate restant dans les produits solides et estimation du taux de conversion de carbonate de calcium en fonction du temps de réaction.

Temps de réaction, h	CO ₂ , % massique	χ_{CaCO_3} , %
0	43	0
2	21	51
24	13	70
48	13	69

Au bout de 2 heures de réaction, la moitié du carbonate de calcium est convertie en phosphate de calcium. Ceci est expliqué par une forte attaque acide au début de la réaction. Ensuite, la décomposition de CaCO₃ est ralentie en raison de l'augmentation du pH devenu neutre (**Figure 25**). Une valeur stable de conversion de CaCO₃ d'environ 70% est obtenue après 24-48 h de synthèse, dans les conditions opératoires choisies. La précipitation de phosphates de calcium durant la réaction peut également limiter le contact entre les particules de carbonate de calcium et les phosphates solubles [PHA12b].

ii. Phase liquide par ICP-AES

Les concentrations en phosphore et calcium soluble ont également été déterminées. Le **Tableau 13** récapitule les résultats obtenus pour les différents échantillons prélevés au cours de la réaction de synthèse ainsi que le taux de conversion en phosphore soluble (χ_P). Ce dernier a été calculé à l'aide de l'équation 49.

Tableau 13 : Analyse élémentaire du calcium et phosphore soluble en phase liquide.

Temps de réaction, h	[P], mmol/L	χ_P , %	[Ca], mmol/L
0	1484	0	0
2	757	49	1,65
24	421	72	1,7
48	428	71	0,25

La concentration en calcium soluble est très faible pour les trois temps de réaction (**Tableau 13**). La majorité du calcium se trouve donc à l'état solide, soit sous forme de phosphate de calcium, soit sous forme de carbonate de calcium non dissous. On note toutefois une concentration légèrement plus importante pour les temps de réaction à 2 et 24 h de réaction. Dans le cas de l'échantillon à 2 h de réaction, cela peut être expliqué par la solubilité plus importante des intermédiaires réactionnels MCPM et DCPD (**Figure 7**). Dans le cas de l'échantillon à 24 h de réaction, la non détection de ces différents intermédiaires par analyses ATG-DSC (**Figure 27**) ne signifient pas pour autant qu'ils ne soient pas présents en faible quantité.

C. Résultats et discussions

A 48 h de réaction, la conversion en phosphore soluble tend vers une valeur de 70 %. Pour expliquer cette limite en conversion, Pham Minh et al. [PHA12a] ont suggéré une force motrice induite par la présence d'ions potassium K^+ en solution. La nécessité des espèces ortho-phosphates à rester en solution pour contrebalancer la charge ionique en phase aqueuse est proposée. En effet, l'utilisation d'acide phosphorique (H_3PO_4) à la place de KH_2PO_4 a engendré une précipitation quasi-complète du phosphore soluble [PHA12a]. On peut également avancer le fait que le pH est un facteur limitant dans la dissolution du carbonate de calcium et donc la disponibilité des ions calciques. En effet, le pH plafonne rapidement à une valeur supérieure à 7.

Compte tenu des résultats obtenus sur la conversion en phosphore soluble (**Tableau 13**), l'utilisation de Ca-HA sous forme de gel/suspension impliquera l'introduction de quantités non négligeables de phosphore labiles dans la phase liquide. Ce sera un point important à prendre en considération lors de l'étude la réactivité du gel dans la sorption du zinc.

2) *Etude physico-chimique des matrices Ca-HA*

a) Composition, structure et morphologie

i. DRX

Les diffractogrammes obtenus sur les poudres séchées à 105°C sont présentées sur la **Figure 28**. Pour les trois temps de réaction, le pic à 29,4° est fin et intense. Son intensité diminue au cours de l'avancement de la réaction (légende (O)). Il correspond à la présence de la phase cristalline calcite qui n'a pas réagit (réf JCPDS Standard N°01-072-1937). Le pic caractéristique des hydroxyapatites phosphocalciques à 32° (réf JCPDS Standard N°00-001-1008) est un pic élargi caractéristique d'une phase mal cristallisée. La détection des phases phosphocalciques est donc assez délicate sans procéder à une calcination de cristallisation.

C. Résultats et discussions

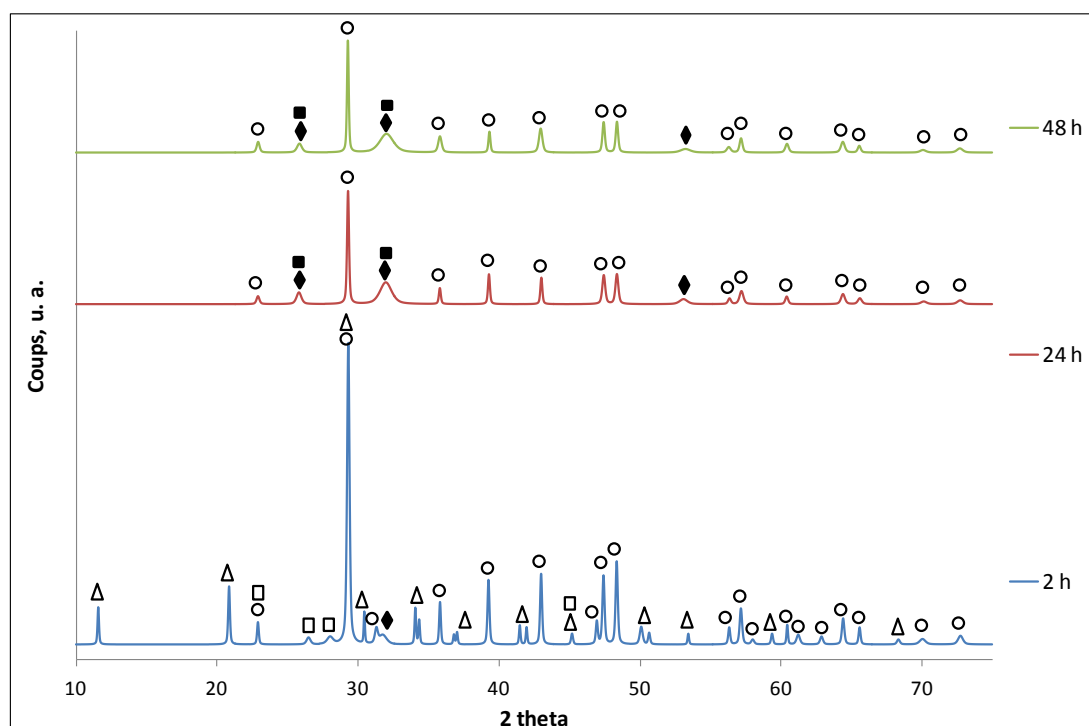


Figure 28 : Diffractogrammes des échantillons phosphocalciques à 2, 24 et 48 h de réaction, séchés à 105°C. CaCO₃ (O), DCPD (Δ), MCPM (□), Ca-HA (◆), OCP (■).

Pour l'échantillon à 2 h de réaction, la phase brushite (DCPD, CaHPO₄·2H₂O) est détectée assez nettement avec trois pics caractéristiques à 11,6, 20,9 et 30,5° (réf JCPDS Standard N°00-001-0395). Il disparaît ensuite sur les échantillons à 24 et 48 h, ce qui est en accord avec les observations faites sur les courbes thermogravimétriques (**Figure 27**). On détecte également sur l'échantillon à 2 h de réaction (**Figure 28**) la phase MCPM (réf JCPDS Standard N°00-001-0471). Le pic principal d'une apatite carbonatée (réf JCPDS Standard N°00-019-0272) et/ou stœchiométrique (réf JCPDS Standard N°00-001-1008) à 32° apparaît également.

L'analyse des données DRX pour les échantillons à 24 et 48 h révèle en premier lieu, la calcite (réf JCPDS Standard N°01-072-1937) puis la présence possible d'une phase mixte OCP-KHCO₃ (réf JCPDS Standard N°01-047-0260). Le phosphate octocalcique amorphe (OCP, Ca₈H₂(PO₄)₆·nH₂O) de rapport atomique Ca/P de 1,33, est un stade intermédiaire et précurseur dans la formation d'hydroxyapatite phosphocalcique. C'est une phase métastable (§A.I.2.c.ii). La présence d'hydroxyapatite stœchiométrique (réf JCPDS Standard N°00-001-1008) et/ou carbonatée (réf JCPDS Standard N°00-019-0272) est détectée avec un indice de confiance équivalent dû à la non-résolution des raies de diffraction respectives.

C. Résultats et discussions

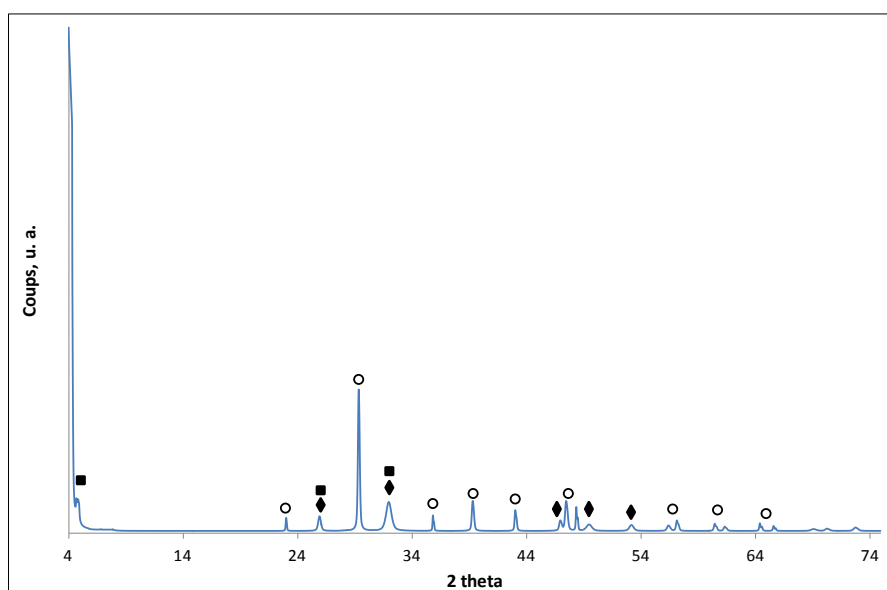


Figure 29 : Diffractogramme aux bas angles de la matrice phosphocalcique à 48 h de réaction. CaCO_3 (O), Ca-HA (♦), OCP (■).

Pour confirmer la présence d'OCP sur l'échantillon final à 48 h de réaction, une analyse DRX aux bas angles a été effectuée. En effet, le pic principal de la phase OCP se situe à $4,7^\circ$. Le diffractogramme est présenté sur la **Figure 29**. Celui-ci montre la présence d'un pic apparemment de très faible intensité à $4,7^\circ$ qui a été identifié comme étant de l'OCP (réf JCPDS Standard N°01-079-0423). Le phénomène de diffusion aux petits angles fait varier la ligne de base et tend à surestimer l'intensité brute du signal. Les phases majoritaires sont en premier lieu la calcite (réf JCPDS Standard N°01-072-1937) et l'hydroxyapatite phosphocalcique (réf JCPDS Standard N°00-001-1008).

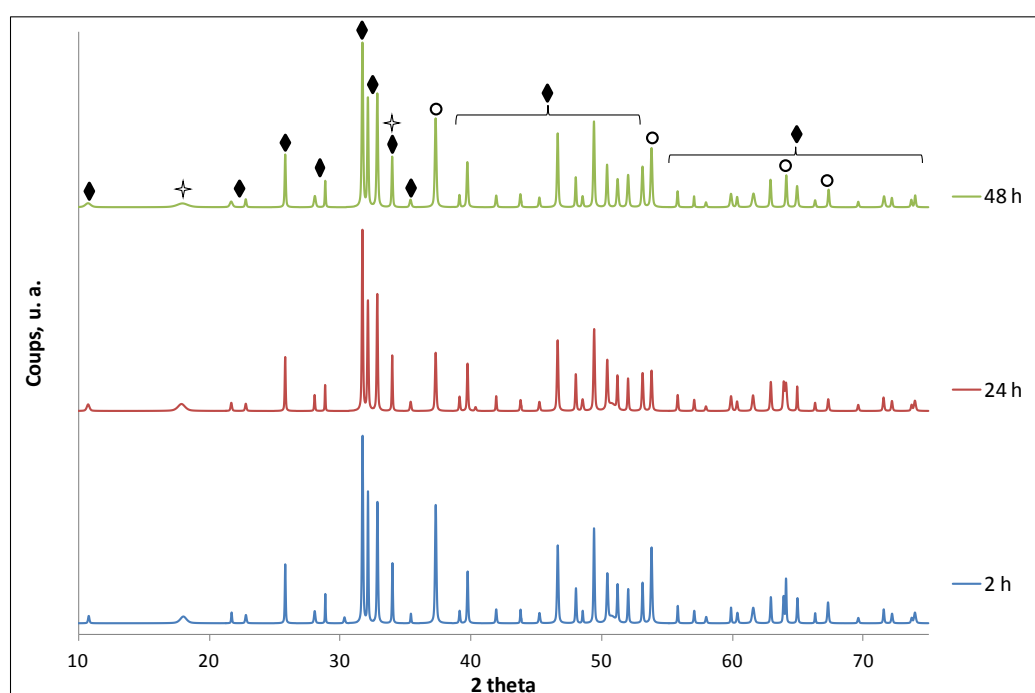


Figure 30 : Diffractogrammes des échantillons phosphocalciques à 2, 24 et 48 h de réaction, calcinés à 1000°C [AFN08]. Ca-HA (♦), CaO (O), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (◈).

C. Résultats et discussions

Les diffractogrammes de ces trois poudres calcinées à 1000°C pendant 15 heures [AFN98] permettent d'identifier clairement l'hydroxyapatite comme phase majoritaire (**Figure 30**). La confrontation des pics obtenus avec les bases de données JCPD montrent la présence d'apatite stœchiométrique (réf JCPDS Standard N°01-073-0294). Les pics sont beaucoup plus intenses et cristallins du fait de la calcination. La phase cristalline caractéristique de la chaux vive (CaO) est ensuite détectée (réf JCPDS Standard N°00-037-1497) ainsi que de la chaux éteinte, Ca(OH)₂ (réf JCPDS Standard N°01-084-1271). Celle-ci provient de la décarbonatation du carbonate de calcium restant dans le solide à haute température. La phase OCP n'est plus détectée. Sa disparition ne remet pas nécessairement en cause sa présence sur les poudres séchées à 105°C. En effet, le traitement thermique imposé, a engendré des transformations morphologiques. L'OCP a fort probablement évolué vers une phase apatitique au cours du traitement thermique [ELL94].

ii. FTIR

La **Figure 31** présente les spectres infrarouges obtenus sur l'échantillon initial de carbonate de calcium puis sur deux échantillons de synthèse Ca-HA à 2 et 48 h de réaction. Les échantillons à 24 et 48 h de réaction étant similaire, celui-ci ne sera pas montré dans cette partie.

Les pics des groupements carbonates (CO_3^{2-}) du CaCO_3 sont identifiés aux alentours de 1400, 872 et 712 cm^{-1} . Leurs intensités diminuent au cours de l'avancement de la réaction et de la transformation du CaCO_3 . Dès les premiers instants de la réaction, des phosphates de calcium sont en formation. Les spectres IR des échantillons à 2 h et 48 h de réaction sont assez similaires. L'apparition d'un pic relativement élargi à 1030 cm^{-1} est attribuée aux groupements ortho-phosphates (PO_4^{3-}) caractéristiques des Ca-HA, de même que les pics présents à 600 et 560 cm^{-1} . Les pics caractéristiques des groupements HPO_4^{2-} de la brushite à 1200 et 1130 cm^{-1} ne sont pas visibles de manière franche sur l'échantillon à 2 h de réaction. Cette phase intermédiaire dans la formation d'apatite a toutefois été clairement identifiée par l'analyse thermogravimétrique et DRX. Sur les échantillons à 2 et 48 h, un pic de faible intensité s'étale entre 3000 et 3600 cm^{-1} . Il est attribué aux molécules d'eau d'hydratation.

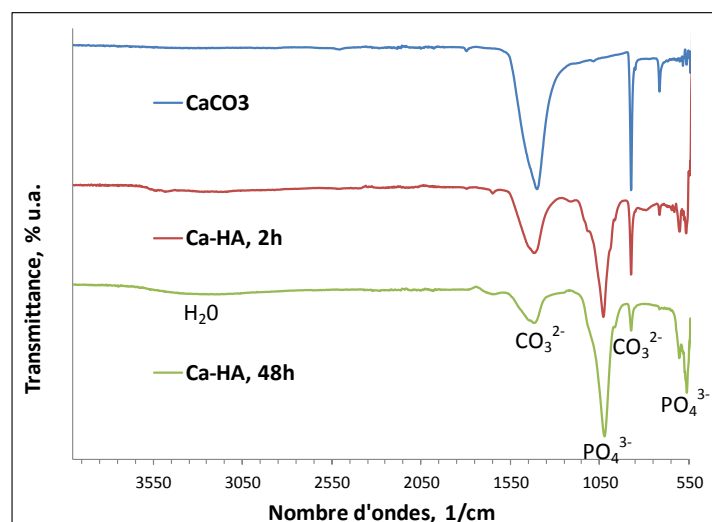


Figure 31 : Spectres infrarouges du CaCO_3 initial et des échantillons Ca-HA à 2 et 48 h de réaction séchés à 105°C.

C. Résultats et discussions

La **Figure 32** présente les spectres infrarouges des échantillons Ca-HA à 2 et 48 h de réaction après calcination à 1000°C [AFN08]. Les deux groupements de pic apatitique (PO_4^{3-}) à 1090, 1020, 960 cm^{-1} et 600 et 560 cm^{-1} sont clairement identifiés. Les pics à 3570 et 630 cm^{-1} sont attribués aux groupements OH^- des hydroxyapatites. Un pic à 3640 cm^{-1} peut être caractéristique des groupements OH^- de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [PAR02]. Cette phase a effectivement été détectée par DRX également. Après calcination, le CaCO_3 restant dans le solide s'est transformé en chaux vive CaO . Cette dernière a pu se transformer partiellement en chaux éteinte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ au cours du refroidissement sous air et pendant la mesure de l'IR à l'air libre pour évoluer par la suite en CaCO_3 .

En ce qui concerne l'échantillon à 48 h de réaction (**Figure 32**), un pic élargi présente trois maximums aux alentours de 1480, 1450 et 1410 cm^{-1} . Ce pic est attribué aux groupements CO_3^{2-} . Dans la littérature, les pics à 1480 et 1410 cm^{-1} ont plutôt tendance à être caractéristiques des apatites carbonatées type B alors que le pic à 1450 cm^{-1} peut être attribué aux apatites carbonatées type A et B [ELL94 ; FLE05]. De même, deux pics caractéristiques des groupements carbonates à 875 et 858 cm^{-1} pourraient être attribués respectivement à une apatite carbonatée de type A et B. Les spectres infrarouges mettent donc en évidence la présence d'ions CO_3^{2-} dans deux environnements chimiques différents. La formation d'une apatite carbonatée mixte type A/B est donc envisageable. Un pic caractéristique des apatites carbonatées de type A à 1540 cm^{-1} n'est toutefois pas observé [ELL94]. Le deuxième environnement chimique pourrait correspondre au CaCO_3 reformé. Cela apparaît particulièrement vrai pour l'échantillon Ca-HA, 2h (**Figure 32**). Toutefois, il faut noter que la calcination à 1000°C engendre la décarbonatation de la calcite restant dans la phase solide. Le dégagement de CO_2 qui en découle peut favoriser la formation (supplémentaire) d'apatites carbonatées.

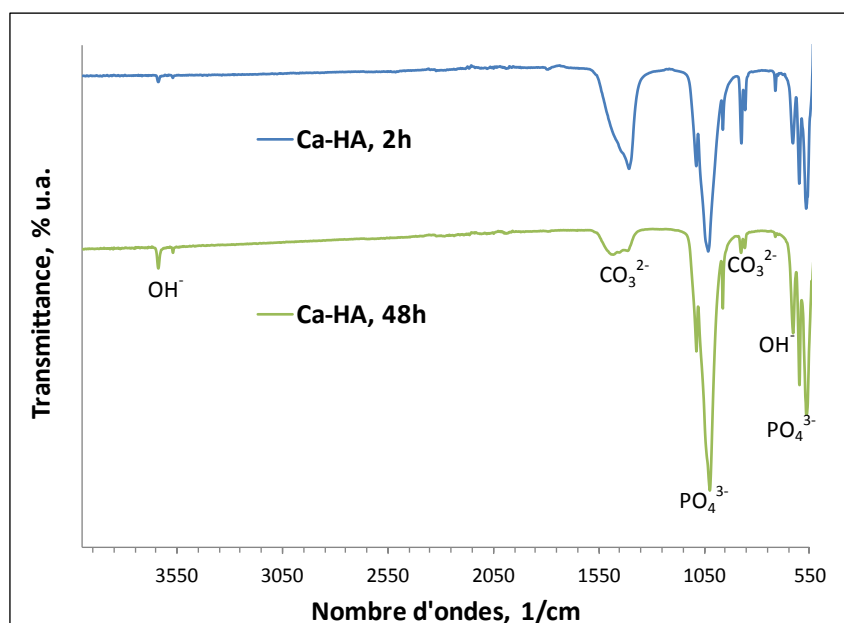


Figure 32 : Spectres infrarouges des échantillons Ca-HA à 2 et 48 h de réaction calcinés à 1000°C [AFN08].

C. Résultats et discussions

iii. ICP-AES

La composition élémentaire de la matrice Ca-HA finale, sous forme de poudre, à 48 h de réaction est présentée dans le **Tableau 14**. La composition totale de l'échantillon est déterminée, puis une estimation du pourcentage de calcium appartenant aux phosphates de calcium formés au cours de la réaction (à hauteur de 70 % massique) est proposée. Pour estimer la quantité de calcium apatitique, il a été considéré une proportion de 70 % massique en Ca-HA puisque la mesure ATG (**Tableau 12**) nous a donné une proportion d'environ 30 % massique en CaCO_3 (soit $300 \text{ mg}^{\text{CaCO}_3}/\text{g}$, soit $120 \text{ mg}^{\text{Ca}}/\text{g}$).

Tableau 14 : Composition élémentaire de Ca-HA à 48 h de réaction.

	[Ca], mg/g	[Ca], mmol/g	[P], mmol/g	[K], mmol/g	Ca/P	(Ca+K)/P
Total (100%)	355 ± 2	$8,87 \pm 0,04$	$3,72 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,01$	$2,38 \pm 0,01$	$2,51 \pm 0,01$
Ca-HA (70%)	235	5,87	3,72	0,46	1,58	1,70

La comparaison des rapports molaires Ca/P révèle alors que la composition du phosphate de calcium formé tend vers une structure apatitique déficitaire (Ca/P = 1,58). On peut supposer vraisemblablement la formation d'une apatite mixte phosphocalcique, ce qui apparaît assez cohérent avec les résultats de caractérisation par DRX, où la phase OCP (Ca/P = 1,33) est détectée en plus de l'hydroxyapatite phosphocalcique Ca-HA (Ca/P = 1,67). Dans l'hypothèse où le potassium substitue une partie du calcium dans la structure phosphocalcique, le ratio molaire pourrait augmenter à 1,70. De par la faible disponibilité du carbonate de calcium, à pH neutre et basique, l'espèce limitant apparaît être le calcium. Il apparaît donc peu probable que les phosphates de calcium formés soit excédentaires en calcium et/ou potassium (Ca/P > 1,67). Cela peut être nuancé par le remplacement de groupements PO_4^{3-} par CO_3^{2-} qui augmente alors le ratio Ca/P. Toutefois, on peut envisager qu'une partie du potassium précipite sous forme de carbonate de potassium et/ou de phosphates de potassium (dans ce cas le ratio molaire Ca/P de 1,58 est surestimé). De plus, il est à noter que le dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) utilisé comme réactif de départ, présente une solubilité dans l'eau relativement faible comparée aux différents sels de l'acide ortho-phosphorique (220 g/L à 25°C). On verra par la suite que la présence de ce type de sels résiduels dans la structure poreuse des poudres phosphocalciques est avancée.

iv. MEB-EDS

Le carbonate de calcium initial et le produit solide obtenu en fin de réaction après 48 h de synthèse ont été examinés par analyse MEB et EDS. La **Figure 33** présente des clichés MEB de la poudre de CaCO_3 utilisée comme réactif de départ lors de la synthèse de Ca-HA. On peut constater que ces particules sont assez homogènes en taille et en structure. Les particules apparaissent d'aspect sphérique et bien cristallisées.

C. Résultats et discussions

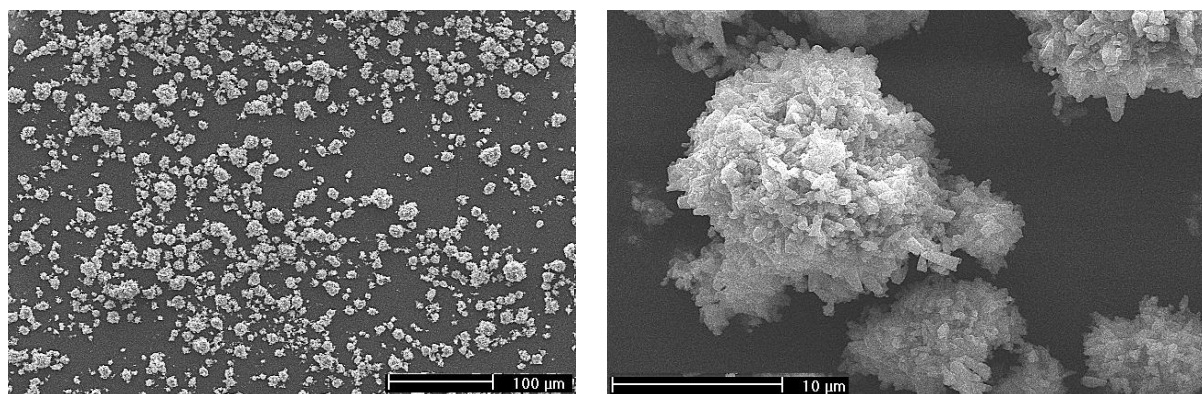


Figure 33 : Particules de CaCO_3 pur précipité.

La **Figure 34** présente des clichés MEB réalisés sur l'échantillon brut (**Figure 34 (a)** **(b)** et **(c)**) et sur l'échantillon métallisé au Pt (**Figure 34 (d)** et **(e)**). La métallisation de l'échantillon permet une meilleure visualisation de la microstructure.

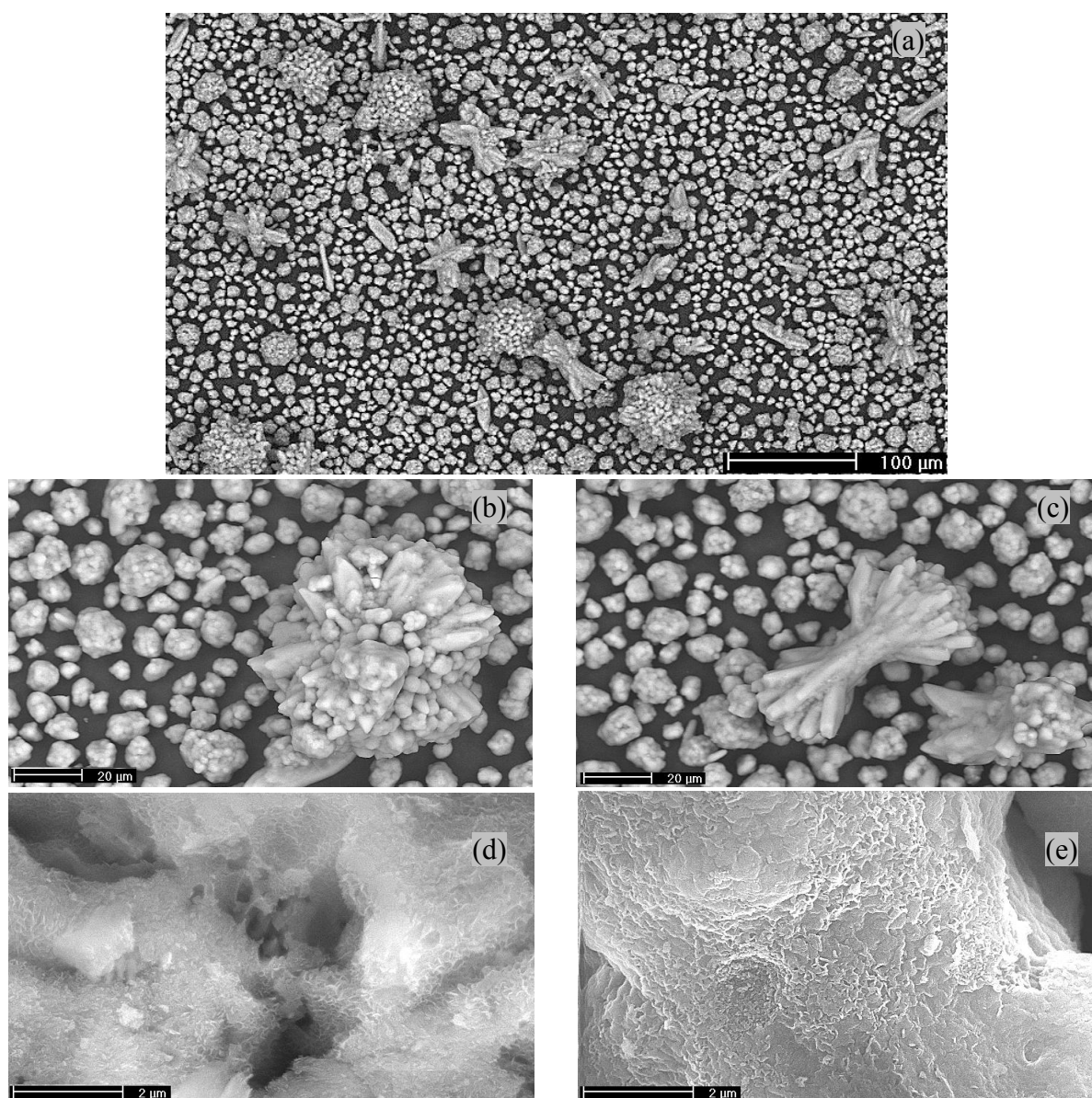


Figure 34 : Clichés MEB d'un échantillon de Ca-HA à 48 h de réaction (a) morphologie générale (b) (c) morphologie détaillée (d) (e) microstructure/état de surface.

C. Résultats et discussions

On peut observer différentes morphologies au sein de l'échantillon. D'une part, on constate la présence de grosses particules sous formes d'agglomérats d'aspect sphérique (**Figure 34 (b)**) et des particules sous formes d'aiguillettes (**Figure 34 (c)**). Cette dernière morphologie serait caractéristique des cristaux d'hydroxyapatite phosphocalcique [PAN03 ; LEG91]. Les gros agglomérats apparaissent être un mélange de petites particules agglomérées associé à des particules néoformées de phosphates de calcium [CHK11]. L'analyse EDS des ces grosses particules toutes confondues révèle un rapport atomique Ca/P égal à 1,7, soit un rapport proche de la stœchiométrie des hydroxyapatites (Ca/P = 1,67). La présence de groupements carbonates dans la structure apatitique et/ou de carbonate de calcium n'ayant pas réagit peuvent expliquer ce rapport supérieur à 1,67. La moyenne des analyses EDS sur ce type de particules a été réalisée sur environ 15 analyses (**Tableau 15**). L'écart type calculé est faible ce qui montre une faible variabilité et donc une surface assez homogène.

En ce qui concerne le deuxième type de population, il s'agit principalement de petites particules de quelques microns d'aspects sphériques. Les analyses EDS réalisées sur ces particules sont répertoriées également dans le **Tableau 15**. Le résultat montre un rapport atomique (Ca/P) moyen de 2,9 avec cette fois-ci un écart type assez élevé. La surface de ces particules est plus hétérogène. Celles-ci étant plus petites, le faisceau d'électrons est susceptible d'atteindre les particules plus en profondeur. La présence du carbonate de calcium préférentiellement en cœur des particules a été mis en évidence [PHA12b]. Dans ce cas le rapport atomique Ca/P augmente dû à la présence du CaCO_3 et la variabilité est plus importante.

Le **Tableau 15** regroupe les pourcentages atomiques moyens obtenus sur 30 analyses EDS. Une discrimination des moyennes obtenues sur les grosses ($> 30 \mu\text{m}$) et petites particules ($< 30 \mu\text{m}$) est également présentée. Le rapport atomique Ca/P moyen sur l'ensemble des particules est égal à 2,1.

Tableau 15 : Semi-quantification élémentaire de Ca-HA par analyse EDS.

	% Atomique						
	C	O	P	K	Ca	Ca/P	
Grosses particules	$29,5 \pm 3,7$	$44 \pm 7,0$	$9,6 \pm 1,3$	$0,7 \pm 0,3$	$16,3 \pm 2,7$	$1,7 \pm 0,1$	Ca/P total $2,1 \pm 0,7$
Petites particules	$38,4 \pm 6,7$	$43,9 \pm 3,8$	$4,5 \pm 0,5$	$0,2 \pm 0$	$13,0 \pm 3$	$2,9 \pm 0,5$	

La microstructure mise en exergue sur la **Figure 34 (d)** et **(e)** montre un aspect de surface en dentelle. Cet état de surface serait caractéristique des hydroxyapatites phosphocalciques. La présence d'une importante porosité type macropores est également observée **Figure 34 (d)**.

C. Résultats et discussions

v. XPS

L'analyse XPS se fait sur une surface elliptique de 400*200 μm . Compte tenu de la taille des particules observées au microscope électronique de l'ordre de quelques microns (**Figure 34**), les pourcentages atomiques calculés par analyse semi-quantitative XPS correspondent à une moyenne obtenue sur un lit de poudres particulières. Il n'est donc pas possible de discriminer les particules de différentes morphologies (grosses et petites particules). La **Figure 35** présente le spectre XPS des photoélectrons obtenu sur un échantillon de poudre de Ca-HA à 48 h de réaction. Les pics sont indexés de la même façon que les couches électroniques d'où sont issus les photoélectrons.

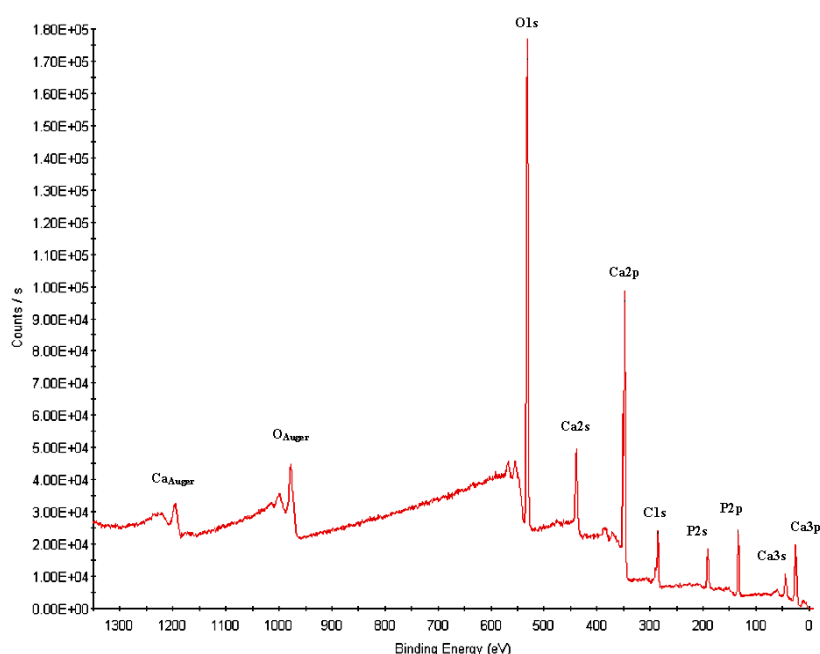


Figure 35 : Spectre XPS de Ca-HA à 48 h de réaction.

Les principaux éléments détectés sont l'oxygène (O1s), le calcium (Ca2p), le phosphore (P2p) et le carbone (C1s). Le pic du carbone (C1s) à 284,6 eV peut être attribué à la contamination de surface (présent sur tous les échantillons) et aux carbonates de calcium CaCO_3 restant dans la phase solide. Les résultats de l'analyse semi-quantitative sont consignés dans le **Tableau 16**.

Tableau 16 : Semi-quantification élémentaire de Ca-HA.

Elément	% Atomique
P2p	13,1
C1s	16,1
Ca2p	20,3
O1s	50,5

C. Résultats et discussions

La détermination des formes chimiques a été obtenue à partir d'une étape de traitement numérique des spectres appelée décomposition ou déconvolution. La **Figure 36** montre la décomposition du pic le plus intense de l'atome calcium. La variation d'énergies orbitales de quelques eV, appelées « déplacement chimique », nous permet de distinguer deux environnements chimiques associés à l'atome calcium (phosphocalcique et carbonate). Les pics caractéristiques des carbonates de calcium se situent à 346,8 et 350,4 eV. Lorsque le calcium est lié aux groupements phosphates apatitiques, les pics caractéristiques se situent à 347,5 et 351 eV. La distinction de différentes phases phosphocalciques présentes dans l'échantillon apparaît délicate [DEM95]. Le calcium de surface apparaît être principalement lié aux phosphates apatitiques.

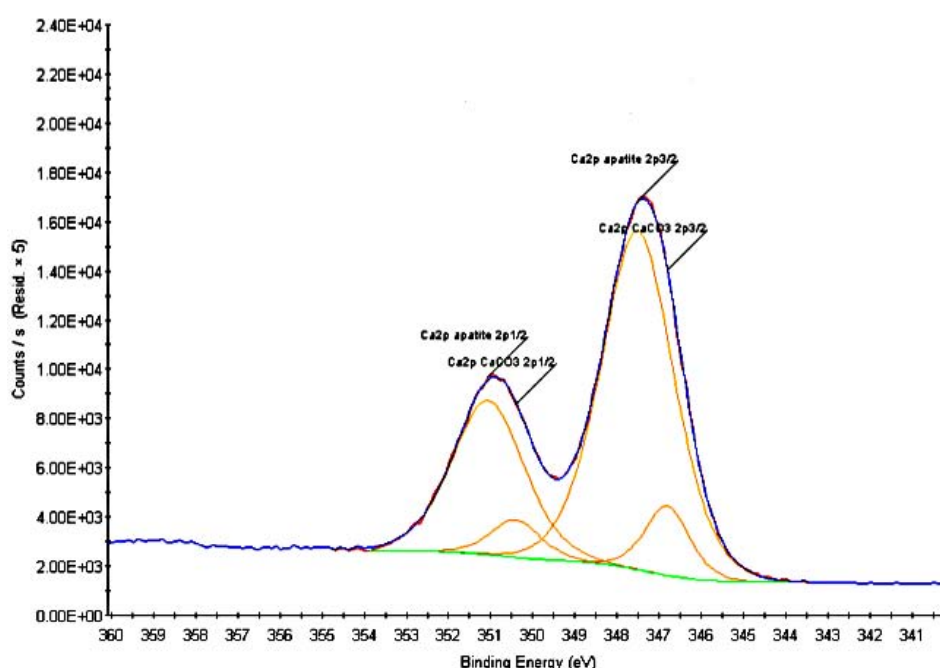


Figure 36 : Analyse XPS de Ca-HA – Déconvolution du pic Ca2p.

Le **Tableau 17** rapporte la comparaison des rapports atomiques Ca/P déterminés par XPS (en extrême surface à 10 nm de profondeur), EDS (en surface à 1 μ m de profondeur) et ICP-AES (volume total). On observe une diminution du rapport atomique Ca/P du cœur vers la surface des particules. La contribution du calcium, lié au carbonate de calcium, présent majoritairement en cœur de particule diminue. La surface s'apparenterait majoritairement à des espèces phosphocalciques mixtes dont le rapport Ca/P est inférieur à 1,67 tel que DCPD, DCPA et OCP [BEN07].

Tableau 17 : Comparaison des rapports atomiques calculés par XPS, EDS et ICP-AES pour Ca-HA.

Rapport atomique Ca/P		
XPS	EDS	ICP-AES
1,5	2,1	2,4

C. Résultats et discussions

vi. Teneur en eau

Les teneurs en eau des échantillons bruts, sous forme de gel à 2, 24 et 48 h de réaction sont répertoriées dans le **Tableau 18**. La diminution de l'humidité résiduelle au cours du temps peut être attribuée à une légère évaporation au cours du temps de réaction et/ou à une maturation du gel phosphocalcique (augmentation du pourcentage d'eau liée).

Tableau 18 : Pourcentage d'humidité résiduelle des échantillons gel à 2, 24 et 48h de réaction, obtenu par un traitement thermique à 105°C.

Echantillons	Ca-HA, 2 h	Ca-HA, 24 h	Ca-HA, 48 h
Humidité brute, %	72,1	69,8	65,7

b) Caractéristiques physiques des matrices Ca-HA

i. Distribution granulométrique

La **Figure 37** présente la distribution granulométrique du carbonate de calcium précipité (CCP) utilisé comme réactif de départ. La représentation en volume révèle une distribution monomodale de type gaussienne qui s'étale de 5 à 70 μm .

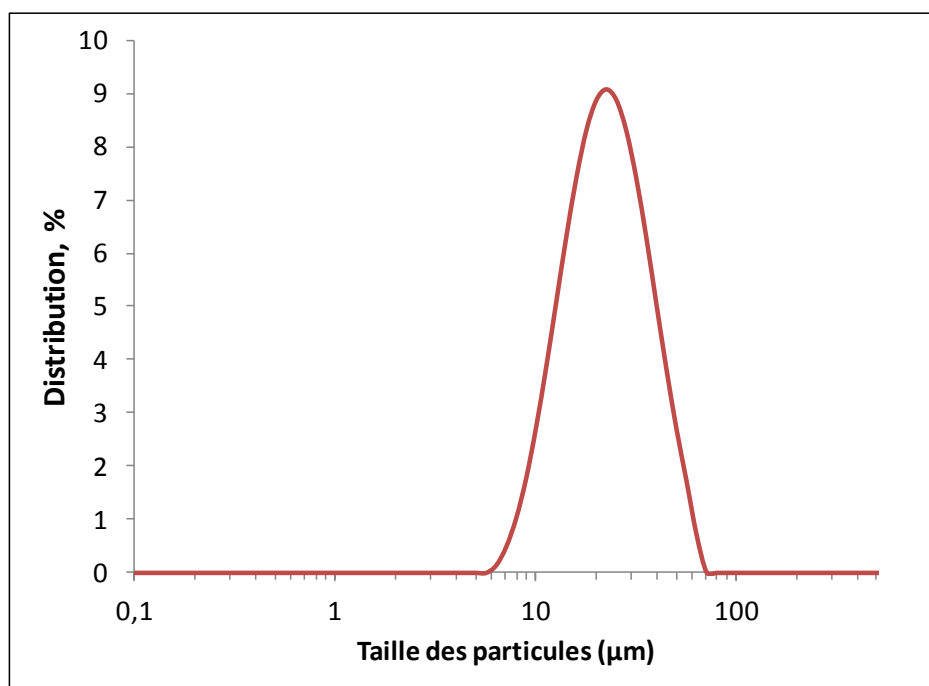


Figure 37 : Distribution granulométrique en volume du CCP ; taille des particules en échelle logarithmique.

La **Figure 38** présente la distribution granulométrique en volume des particules à différents temps de réaction (2, 24 et 48 h) sous forme poudre. Une mesure directe sur l'échantillon à 48 h sous forme de gel a également été effectuée (48 h (gel) en violet, **Figure 38**).

C. Résultats et discussions

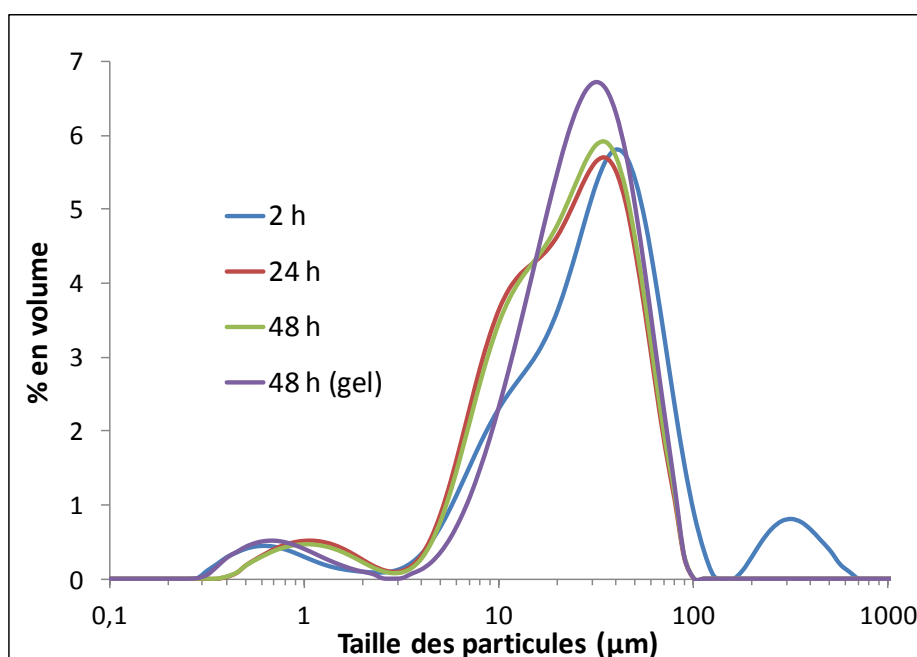


Figure 38 : Distribution granulométrique en volume des poudres Ca-HA à 2, 24 et 48h et à 48 h sous forme de gel (48 h gel)) ; taille des particules en échelle logarithmique.

L'échantillon à 2 h de réaction (en bleu, **Figure 38**) présente une distribution trimodale comprise entre 0,3 et 630 μm. Il existe trois catégories de population : la présence de fines particules se situe entre 0,3 et 2 μm, de particules de taille moyenne entre 2 et 100 μm et de grosses particules de 100 jusqu'à 630 μm. La tendance des échantillons sous forme de poudre à 24 et 48 h de réaction, est un grossissement des fines particules et un rétrécissement des particules de taille moyenne. En particulier, il n'y a plus de particules supérieures à 100 μm sur ces échantillons. La distribution est bimodale avec une population de fines particules entre 0,4 et 2,8 μm et de particules de taille moyenne entre 2,8 et 89 μm. L'échantillon sous forme de gel à 48 h de réaction révèle également une distribution bimodale, avec des tailles de fines particules plus petites par rapport à l'échantillon équivalent sous forme de poudre. Une agglomération des fines particules lors de l'étape de séchage à 105°C pourrait expliquer cette différence.

Les valeurs des diamètres caractéristiques obtenus par l'analyse granulométrique sont regroupées dans le **Tableau 19**.

Tableau 19 : Valeurs des diamètres caractéristiques des différentes poudres.

	d10, μm	d50, μm	d90, μm
CaCO ₃	12,6	23,6	43,6
Ca-HA, 2 h	7,5	32,6	83,9
Ca-HA, 24 h	6,7	23,1	55,4
Ca-HA, 48 h	7,2	24,2	56,1
Ca-HA, 48 h (gel)	8,8	27,3	57,8

C. Résultats et discussions

ii. Surface spécifique (Sp)

Les valeurs des surfaces spécifiques des poudres obtenues à 2, 24 et 48 h de réaction sont répertoriées dans le **Tableau 20**. La poudre de carbonate de calcium initiale présente une surface spécifique très faible, de l'ordre de $2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tableau 20 : Surface spécifique des poudres Ca-HA à 2, 24 et 48 h de réaction.

Echantillons	Ca-HA, 2 h	Ca-HA, 24 h	Ca-HA, 48 h
Surface spécifique, m^2/g	24	156	147

On peut remarquer des valeurs de surfaces spécifiques assez élevées à 24 et 48 h de réaction, de l'ordre de $150 \text{ m}^2/\text{g}$. On peut s'attendre un effet bénéfique lors du dopage de ces poudres avec des métaux. En général, plus la surface spécifique est grande plus la densité des sites actifs est élevée et donc plus les poudres sont réactives [BAI03].

La valeur de surface spécifique (Sp) à 2 h de réaction est beaucoup plus faible, de l'ordre de $24 \text{ m}^2/\text{g}$. Comme on a pu le voir sur les résultats de mesure de distribution granulométrique (**Figure 38**), la présence de gros agglomérats entraîne la diminution de la surface spécifique globale de la poudre. La conversion en CaCO_3 à 2 h de réaction étant moins avancée, ceci explique aussi la surface spécifique plus faible de cette poudre puisque le CaCO_3 est non poreux avec une surface spécifique très faible.

Un autre élément important à prendre en considération sur la valeur de la surface spécifique est l'effet du lavage à l'eau déminéralisée sur les poudres phosphocalciques. Une mesure de surface spécifique sur un autre lot de phosphate de calcium synthétisé nous donne les résultats reportés dans le **Tableau 21**.

Tableau 21 : Surface spécifique des poudres Ca-HA à 48 h de réaction.

	Ca-HA, 48 h (Filtré)	Ca-HA, 48 h (Filtré-Lavé)
Surface spécifique, m^2/g	59	171

On peut s'apercevoir d'un effet important de cette étape de purification sur la surface spécifique. Cette différence peut être attribuée à un lavage des pores importants qui permet l'élimination prononcée des contre-ions résiduels tels que K^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- ou PO_4^{3-} . Cette hypothèse est confirmée sur l'analyse de la porosité ci-après.

iii. Porosité

L'analyse de porosité de la matrice Ca-HA à 48 h de réaction a été effectuée sur un échantillon simplement filtré (Ca-HA_F) et un échantillon filtré et lavé (Ca-HA_FL) à l'eau déminéralisée (ED). Les échantillons (environ 10 g) sont filtrés sous fiole à vide.

C. Résultats et discussions

L'échantillon Ca-HA_FL est lavé avec 0,5 L d'ED. Les isothermes d'adsorption et désorption présentées sur les **Figure 39 (a)** et **Figure 40 (a)**, sont caractéristiques d'un matériau mésoporeux sans microporosité.

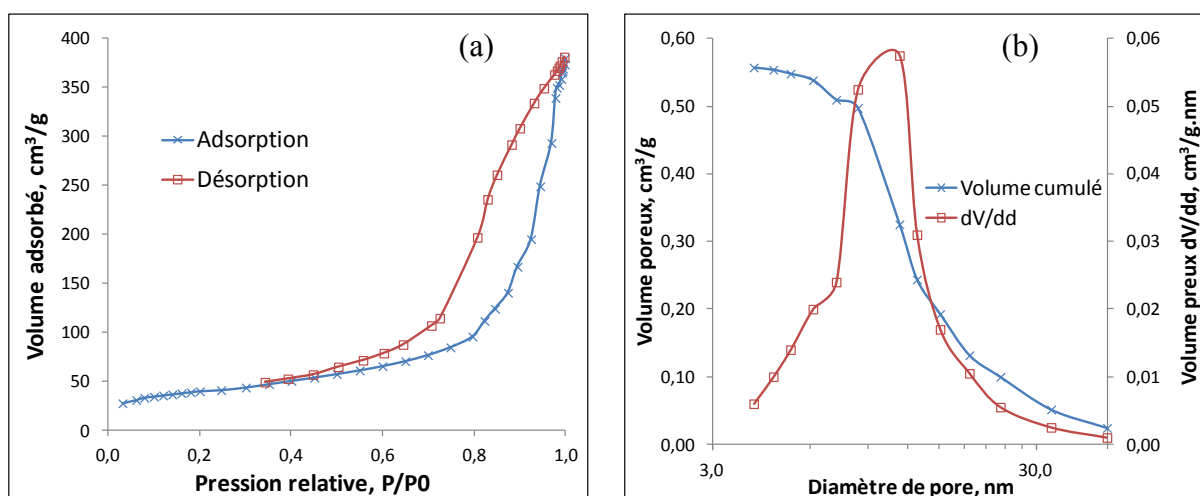


Figure 39 : (a) Isotherme d'adsorption-désorption de Ca-HA_FL et (b) distribution en volume des pores calculée par la méthode BJH (résultats sur la désorption).

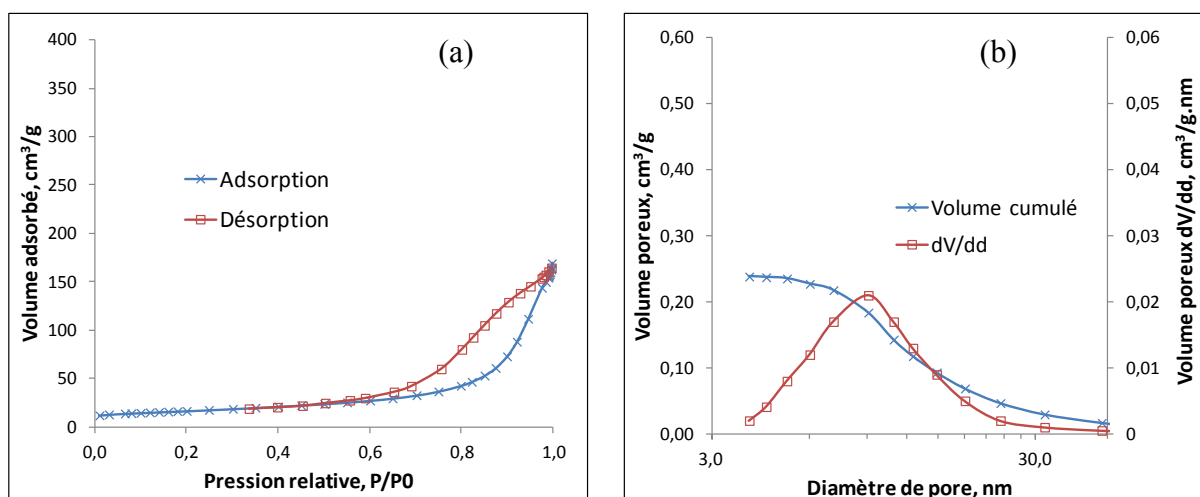


Figure 40 : (a) Isotherme d'adsorption-désorption de Ca-HA_F et (b) distribution en volume des pores calculée par la méthode BJH (résultats sur la désorption).

Les distributions en taille et en volume des pores ont été calculées à partir des isothermes d'adsorption et de désorption par la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [BAR51]. Ces courbes sont données sur les **Figure 39 (b)** et **Figure 40 (b)**. La méthode BJH couvre la gamme de la mésoporosité (> 2 nm). Pour rappel, l'IUPAC classe les pores en trois catégories selon leur diamètre :

Macropores :	$d > 50$ nm
Mésopores :	$2 \text{ nm} < d < 50$ nm
Micropores :	$d < 2$ nm

C. Résultats et discussions

La surface spécifique a été calculée à fois par la méthode BJH et BET. Les différents résultats sont répertoriés dans le **Tableau 22**.

Tableau 22 : Résultats sur la porosité (méthode BJH) et la surface spécifique (méthode BJH et BET) sur les échantillons Ca-HA_FL et Ca-HA_F.

Produits	S_p^{BET} , m^2/g	Résultats sur l'adsorption (BJH)			Résultats sur la désorption (BJH)		
		V_p^{ads} , cm^3/g	S_p^{ads} , m^2/g	d_p^{ads} , nm	V_p^{des} , cm^3/g	S_p^{des} , m^2/g	d_p^{des} , nm
Ca-HA_FL	145	0,56	146	16	0,56	205	11
Ca-HA_F	58	0,24	53	18	0,24	87	11

Tout d'abord, les résultats obtenus par les deux types d'appareillage sur la valeur de la surface spécifique par la méthode BET sont assez proches (**Tableau 21** et **Tableau 22**). La différence de surface spécifique entre l'échantillon lavé (Ca-HA_FL) et l'échantillon non lavé (Ca-HA_F) s'explique par les volumes poreux. Ca-HA_FL a un volume poreux (V_p) plus important que celui de Ca-HA_F mais les diamètres de pores moyen (d_p) restent similaires (**Tableau 22**). Selon la classification IUPAC, les deux échantillons ont un diamètre de pores moyens dans la gamme des mésopores, ce qui est cohérent avec l'allure des isothermes.

On observe également que pour les deux solides analysés, la surface spécifique calculée par la méthode BJH sur la branche de désorption est nettement plus importante que celle calculée par la méthode BET (**Tableau 22**). Cela peut s'expliquer par le manque d'équilibre du système, caractérisé sur la branche de désorption (**Figure 39 (a)** et **Figure 40 (a)**) par un décrochage rapide aux hautes pressions. En effet, pour les fortes pressions relatives (P/P_0), la branche de désorption devrait se superposer à la branche d'adsorption de $P/P_0 = 1$ à $P/P_0 = 0,95$, ce qui n'est pas le cas. Cette instabilité de la structure poreuse des échantillons peut engendrer des erreurs sur le calcul de la surface spécifique par la méthode BJH, pouvant avoir un effet de surévaluation de la surface poreuse. Le calcul de la surface spécifique par la méthode BJH sur la branche d'adsorption apparaît plus juste car plus représentatif du système de départ.

A partir des résultats de porosité on peut calculer le pourcentage de porosité ε par l'équation 50 [VER06] :

$$\varepsilon = 100 * \frac{V_p}{V_p + \frac{1}{\rho_{vraie}}} \quad (50)$$

Avec V_p le volume poreux déterminé par la méthode BJH (**Tableau 22**) et ρ_{vraie} la masse volumique vraie déterminée avec un pycnomètre à hélium ($\rho_{Ca-HA} = 2,74$). Le volume poreux

C. Résultats et discussions

utilisé pour le calcul du pourcentage de porosité étant issu de la méthode BJH celui-ci est susceptible d'être sous évaluée puisque cette méthode ne prend pas en compte la macroporosité. En effet, d'après les images obtenues au MEB (**Figure 34 (d)**), certaines particules apparaissent macroporeuse. Après ces considérations, le pourcentage de porosité de l'échantillon calculé à l'aide de l'équation 50 est de l'ordre de 61%.

iv. Densité

Le **Tableau 23** présente les valeurs de densité vraie (ou masse volumique vraie) obtenues par mesure au pycnomètre à hélium ainsi que les valeurs théoriques des poudres et mélanges. Si on suppose que la masse volumique finale des poudres synthétisées est une combinaison linéaire en concentration des masses volumiques des produits présents dans la poudre [BAI03], on obtient les valeurs théoriques suivantes :

$$\text{A } 105^{\circ}\text{C}, \quad \rho_{\text{th, Ca-HA, 2h}} = 50\% * \rho_{\text{CaCO}_3} + 50\% * \rho_{\text{Ca-HA}} = 2,89 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{th, Ca-HA, 48h}} = 30\% * \rho_{\text{CaCO}_3} + 70\% * \rho_{\text{Ca-HA}} = 3,00 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{A } 1000^{\circ}\text{C}, \quad \rho_{\text{th, Ca-HA, 2h}} = 50\% * \rho_{\text{CaO}} + 50\% * \rho_{\text{Ca-HA}} = 3,26 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{th, Ca-HA, 48h}} = 30\% * \rho_{\text{CaO}} + 70\% * \rho_{\text{Ca-HA}} = 3,22 \text{ g/cm}^3$$

Tableau 23 : Masse volumique vraie (ρ_{vraie}) des différentes poudres.

	$\rho_{\text{vraie}}^{\text{exp.}}$	$\rho_{\text{vraie}}^{\text{th.}}$
CaCO₃ pur	2,61	2,61
Ca-HA pure	/	3,16
Ca-HA_2 h (105°C)	2,67	2,89
Ca-HA_48 h (105°C)	2,74	3,00
CaO	/	3,35
Ca-HA_2 h (1000°C)	3,25	3,26
Ca-HA_48 h (1000°C)	3,16	3,22

Les valeurs de masse volumique vraie expérimentales pour les échantillons Ca-HA à 2 et 48 h de réaction sont inférieures aux valeurs théoriques calculées (**Tableau 23**). Cela s'explique par la valeur théorique de Ca-HA utilisée, qui correspond à une hydroxyapatite dense et cristalline. Les échantillons simplement séchés à 105°C sont mal cristallisés et très poreux comme on a pu le voir. Pour ces mêmes échantillons calcinés à 1000°C [AFN08], on obtient des valeurs plus proches de la théorie (**Tableau 23**).

C. Résultats et discussions

c) Analyses thermo-mécaniques

Les résultats d'analyses thermiques par ATG-DSC ont été présentés au paragraphe C.I.1.a.ii. On s'intéresse ici aux résultats obtenus par analyse dilatométrique.

L'étude dilatométrique permet de suivre l'évolution de la densification des poudres en fonction de la montée en température et d'une charge appliquée. Bailleux [BAI03] a également montré au cours de sa thèse qu'il est possible de corréler les analyses thermogravimétriques et de dilatométrie pour suivre l'évolution de la densification de la poudre et ainsi de remonter à une estimation de la porosité.

Dans l'hypothèse où les changements de structure sont seulement dus à la densification de la poudre, il est alors possible de relier la masse volumique du lit de poudre au retrait. Les transformations sont supposées isotropiques. Notre poudre contient des carbonates de calcium qui se décomposent à partir de 550°C. Cette hypothèse n'est pas scrupuleusement vraie dans notre cas.

Le retrait volumique $\Delta V/V_0$ s'écrit $1-V/V_0$. Si on le considère comme isotropique, alors il vient l'équation 51 :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = 1 - \left(\frac{L}{L_0}\right)^3 \quad (51)$$

La masse volumique apparente ρ_{app} s'exprime par la relation (52) :

$$\rho_{app} = \frac{m}{V} = \frac{m_0 - \Delta m}{V_0 - \Delta V} = \frac{m_0 \left(1 - \frac{\Delta m}{m_0}\right)}{V_0 \left(1 - \frac{\Delta V}{V_0}\right)} \quad (52)$$

En utilisant la relation (51) pour un lit cylindrique de particule, la relation (52) devient :

$$\rho_{app} = \frac{m_0 \left(1 - \frac{\% \text{ perte de masse}}{100}\right)}{\pi R_0^2 h_0 \left(1 - \frac{\% \text{ de retrait}}{100}\right)} \quad (53)$$

Avec : h_0 la hauteur initiale du lit
 R_0 le rayon initial du lit
 m_0 la masse initiale du lit

Pour pouvoir déterminer l'évolution de la masse volumique et la porosité du lit de poudre en fonction de la température de calcination, les résultats de thermogravimétrie ont été

C. Résultats et discussions

couplés avec ceux de dilatométrie pour un même programme de température (rampe de 5°C/min jusqu'à 1000°C avec une isotherme de 2 h).

Le calcul de la masse volumique apparente du lit de poudre en fonction de la température nous permet de déduire la porosité ε du lit par l'équation 54 :

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{\rho_{app}}{\rho_{vraie}} \right) \quad (54)$$

Avec ρ_{vraie} la masse volumique vraie de la poudre déterminée expérimentalement avec le pycnomètre à hélium après avoir subi le même programme en température ($\rho_{vraie} = 3,19$).

L'évolution de la masse volumique et de la porosité du lit de poudre phosphocalcique est présentée sur la **Figure 41**. Tout d'abord, on observe initialement une perte de masse (4,3 %) due à l'eau résiduelle présente dans l'échantillon ($T < 100^\circ\text{C}$). Ensuite, on observe une perte de masse (4,5 %) entre 100 et 500°C, due à la déshydratation d'intermédiaires phosphocalciques identifiés auparavant (§C.I.1.a) et également à la présence d'eau dans le réseau poreux de Ca-HA [ROO77]. En parallèle, le pourcentage de dilatation, la densité et la porosité restent relativement stables jusqu'à 650°C (**Figure 41**). A partir de 650°C, la perte de masse caractéristique de la décarbonatation de la calcite présente dans l'échantillon s'accompagne, avec un léger retard, d'un retrait important du lit de poudre. Ce retrait ne correspond donc pas seulement à un changement de volume mais peut aussi être induit par la perte de masse due au départ du CO_2 . La densité apparente augmente alors fortement jusqu'à 1000°C de 660 à 1170 kg/m^3 , tandis que la porosité diminue de 79 à 65%. Avec un même effet retard, on peut observer une stagnation du retrait volumique aux environs d'une température de 900°C. Cela pourrait provenir de la décarbonatation d'une apatite carbonatée de type B [ELL94]. En effet, on pourrait s'attendre à ce que la décarbonatation crée de la porosité par effet du dégagement du dioxyde de carbone. La température de frittage se situant à une température proche de la décarbonatation [BAI03], celle-ci prend le pas puisque l'on n'observe pas d'augmentation de porosité sur la **Figure 41**. Les changements structuraux dus au phénomène de frittage semblent plus rapides que ceux dus au dégagement de CO_2 . Néanmoins, le frittage semble être ralenti par le phénomène de décarbonatation comme en témoigne la reprise du frittage à une température de 950°C jusqu'à 1000°C. Baillez [BAI03] a montré que le frittage d'une apatite excédentaire en calcium (présence de chaux éteinte $\text{Ca}(\text{OH})_2$) se terminait entre 800 et 900°C.

C. Résultats et discussions

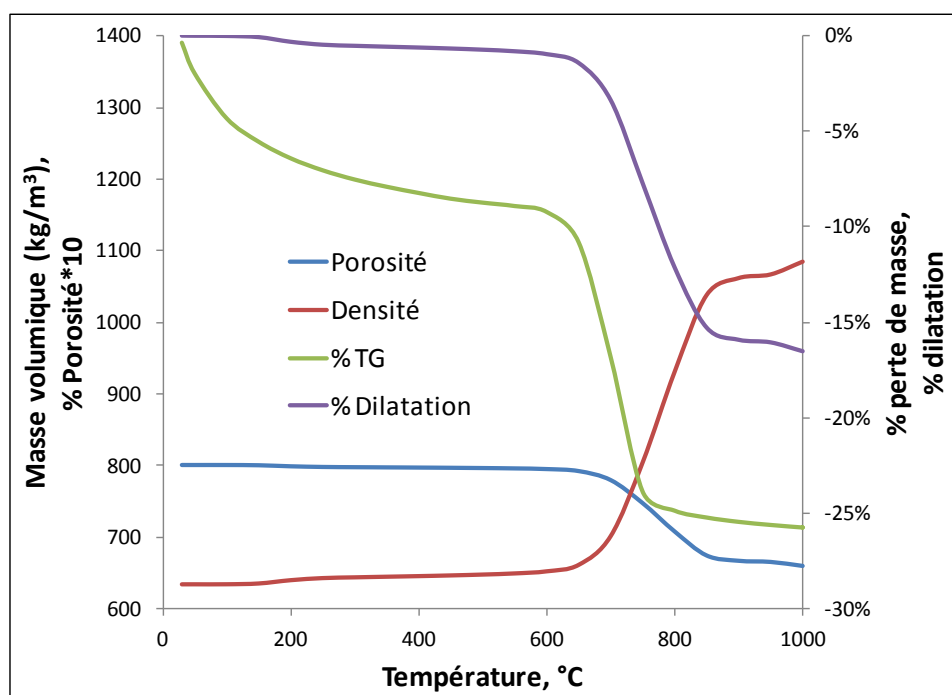


Figure 41 : Evolution de la densité et de la porosité en fonction de la montée en température pour la poudre Ca-HA.

Le pourcentage de porosité estimée sur l'échantillon de départ est d'environ 80%. Cette valeur est plus élevée que celle déterminée au paragraphe C.2.b.iii, de l'ordre de 61%. Cette valeur plus haute peut être expliquée par le vide intergranulaire restant éventuellement dans le lit de poudre, qui peut alors tendre à surestimer la porosité à l'échelle du grain. Egalement, les clichés MEB (**Figure 34 (d)**) nous ont permis de voir que les particules pouvait présenter de la macroporosité qui n'a pas été prise en compte dans le calcul de porosité par la méthode BJH (§C.2.b.iii). En effet, la technique utilisée ne couvre que la gamme de la mésoporosité. Dans ce cas, on peut supposer que les particules auraient une porosité due aux macropores inférieur à 19 %.

d) Propriétés de surface

i. Produit de solubilité K_s de Ca-HA

Le produit de solubilité des apatites a été décrit au paragraphe A.I.3.c. Lorsque l'hydroxyapatite phosphocalcique est placée en suspension aqueuse, celle-ci est capable de libérer des quantités plus ou moins importantes d'ions calcium, ortho-phosphates et hydroxyde jusqu'à atteindre l'équilibre de dissolution. Pour déterminer cet équilibre, nous avons choisi de suivre l'évolution du pH. Cette simplification est susceptible d'entraîner des erreurs sur la détermination des concentrations à l'équilibre, les cinétiques de dissolution-précipitation pouvant être infiniment lentes. Le pH tendant à se stabiliser relativement rapidement, nous avons choisi arbitrairement un temps d'agitation de 48 h. La valeur de pH obtenue à 48 h d'agitation est égale à 9,25 (**Figure 42**).

C. Résultats et discussions

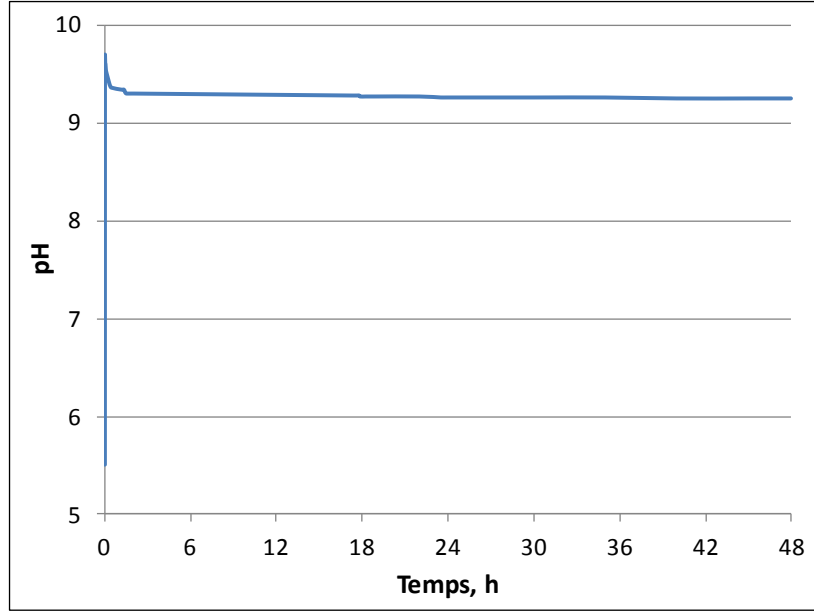
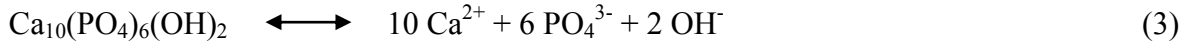


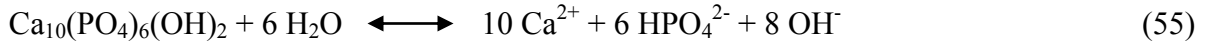
Figure 42 : Evolution du pH sur 48 h durant l'équilibre de dissolution de Ca-HA.

L'équation (Eq. 3) chimique de dissolution de l'hydroxyapatite est la suivante :



avec le produit de solubilité correspondant, $K_s = [\text{Ca}^{2+}]^{10}[\text{PO}_4^{3-}]^6[\text{OH}^-]^2$.

Pour un pH de 9,25, le diagramme de distribution des espèces d'ortho-phosphates en fonction du pH (**Figure 1**) révèle que l'espèce HPO_4^{2-} est majoritaire à plus de 99%. L'équilibre de dissolution s'écrit alors :



Cet équilibre de dissolution-précipitation est régi par une constante d'équilibre thermodynamique K_D (Eq. 56) :

$$K_D = [\text{Ca}^{2+}]^{10}[\text{HPO}_4^{2-}]^6[\text{OH}^-]^8 \quad (56)$$

Si on pose :

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{[\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a3}} \quad (57)$$

Avec K_{a3} la constante d'acidité du couple ($\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$) égale à $3,98 \cdot 10^{-13}$ (§A.I.1).

On obtient alors les équations 58 et 59,

C. Résultats et discussions

$$K_D = [Ca^{2+}]^{10} \cdot [OH^-]^8 \cdot \left(\frac{[PO_4^{3-}] \cdot [H_3O^+]}{K_{a3}} \right)^6 \quad (58)$$

$$K_D = [Ca^{2+}]^{10} \cdot [PO_4^{3-}]^6 \cdot [OH^-]^2 \cdot \left(\frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{K_{a3}} \right)^6 \quad (59)$$

Le produit de solubilité K_s est la constante qui décrit la condition d'équilibre d'une solution saturée par un soluté peu soluble [MAR05]. Celle-ci est égale à la valeur à saturation du produit des ions ou produits d'activité ionique K_i ($K_i = [Ca^{2+}]^{10}[PO_4^{3-}]^6[OH^-]^2$). L'équation 59 peut alors s'écrire :

$$K_D = K_i \left(\frac{K_e}{K_{a3}} \right)^6 \quad (60)$$

Avec K_e le produit ionique de l'eau égal à 10^{-14} soit,

$$K_D = K_i \cdot 2,52 \cdot 10^{-10} \quad (61)$$

A l'équilibre de dissolution-précipitation $K_s = K_i$ soit,

$$K_s = K_i = \frac{K_D}{2,52 \cdot 10^{-10}} \quad (62)$$

Les concentrations des espèces Ca^{2+} , HPO_4^{2-} et OH^- sont répertoriées dans le **Tableau 24**. La quantité d'ions OH^- a été calculée à partir de la mesure du pH ($pH_{Ca-HA} = 9,25$) et celle de calcium et phosphore par analyse élémentaire ICP-AES.

Tableau 24 : Estimation du produit de solubilité de Ca-HA en solution aqueuse.

	[P] mol/L	[OH ⁻] mol/L	[Ca ²⁺] _{Totale} mol/L	K_D	K_s
Ca-HA	$8,59 \cdot 10^{-6}$	$1,78 \cdot 10^{-5}$	$3,20 \cdot 10^{-4}$	$4,47 \cdot 10^{-104}$	$1,78 \cdot 10^{-94}$

La valeur du produit de solubilité K_s déterminée pour la poudre de Ca-HA est assez faible, de l'ordre de 10^{-94} (**Tableau 24**). Elle reste toutefois supérieure aux valeurs référencées dans la littérature (**Tableau 4**). Cela pourrait s'expliquer par la faible cristallinité de notre matrice Ca-HA [OKA81] ainsi que par la présence de $CaCO_3$ résiduel dans le produit Ca-HA, qui a une solubilité beaucoup plus élevée que celle des espèces apatitiques (**Tableau 7**).

C. Résultats et discussions

ii. pH_{pzc}

La **Figure 43** présente l'évolution du pH d'une solution électrolytique de 50 mL de nitrate de potassium KNO_3 à 0,01 M, après mise en contact avec 0,15 g de Ca-HA (poudre) soit un ratio liquide/solide d'environ 333:1. Les solutions initiales de KNO_3 ont été ajustées initialement à différentes valeurs de pH entre 2 et 12 par addition de solutions de KOH ou HNO_3 0,1 M. La valeur de pH_{pzc} estimée est égale à 9,5. Cette valeur de pH correspond à une charge de surface globale nulle. Pour une valeur de $\text{pH} < 9,5$ la charge de surface de Ca-HA sera globalement positive alors que pour des valeurs de $\text{pH} > 9,5$ la charge de surface de Ca-HA sera globalement négative.

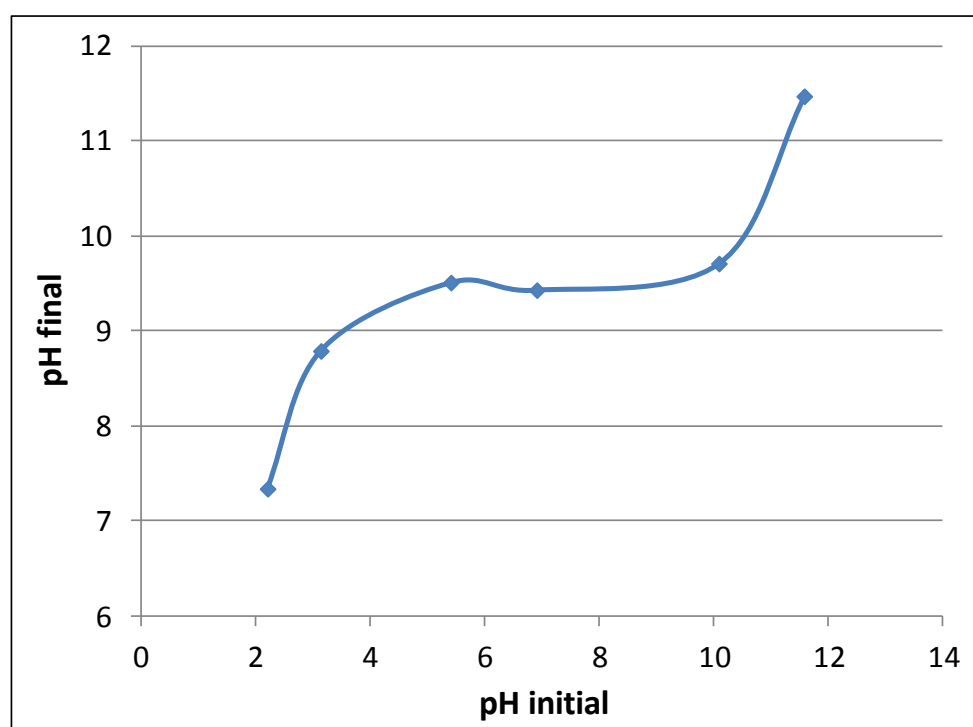


Figure 43 : pH initial en fonction du pH final d'une solution de KNO_3 0,01 M après mise à l'équilibre avec Ca-HA.

Sur la **Figure 43** le plateau observé entre un pH initial de 4 à 10 montre que la Ca-HA possède des propriétés amphotères avec des fonctions acides et basiques [SMI00]. La Ca-HA peut jouer le rôle de tampon et neutraliser soit des acides, soit des bases dans cet interval de pH.

3) Conclusions

La caractérisation de la matrice Ca-HA synthétisée au laboratoire nous a permis de mettre en évidence les intermédiaires réactionnels dans la formation d'hydroxyapatite phosphocalcique. Il s'agit principalement du phosphate monocalcique monohydraté (MCPM, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), de la brushite (DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et du phosphate octocalcique amorphe (OCP, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Le MCPM et DCPD sont susceptibles d'être présents en très faible quantité après 48 h de réaction. Par contre, l'OCP est susceptible d'être présent à des quantités plus élevées, comme illustré par l'analyse DRX mais reste une phase

C. Résultats et discussions

minoritaire. Le solide Ca-HA obtenu à 48 h de réaction, lavé et séché à 105°C, est composé principalement d'hydroxyapatite phosphocalcique, d'hydroxyapatite carbonatée et de carbonate de calcium CaCO_3 résiduel. Quant à la forme gel, la conversion en phosphates étant incomplète, la présence de phosphore sous forme labile dans la phase liquide est attendue. Il existe une maturation continue en phase aqueuse avec notamment une hydrolyse interne des groupements ortho-phosphates. Sa teneur en eau à 48 h de réaction est assez importante de l'ordre de 66 %.

Par analyse microscopique, cette composition mixte est caractérisée par différentes morphologies. La surface est principalement composée de phosphate de calcium avec un rapport atomique Ca/P inférieur à 1,67 caractéristique d'espèces phosphocalciques protonées type HPO_4^{2-} . A l'inverse, le carbonate de calcium résiduel se trouverait plutôt au cœur des particules. Les particules de CaCO_3 non dissoutes au cours de la réaction de synthèse de Ca-HA pourraient jouer le rôle de support de précipitation d'espèces phosphocalciques. Les particules de Ca-HA sont mal cristallisées avec une grande surface spécifique (de l'ordre de 150 m^2/g) et très poreuse. Il s'agit principalement de mésopores (61%) et de macropores (inférieur à 19 %). On s'attend donc à une bonne réactivité dans la sorption et que la forme gel recherchée accentue cet effet via l'absence d'agglomération observée lors du séchage.

II. Etude de la réactivité du gel et de la poudre de Ca-HA sur la sorption du zinc

Après avoir explicité le choix du zinc comme métal modèle, les résultats sur la sorption du zinc par nos matrices phosphocalciques seront détaillés, d'une part pour la forme poudre et d'autre part pour la forme gel. En particulier, les isothermes de sorption ont été réalisées pour déterminer les capacités de fixation maximales atteintes dans nos conditions expérimentales. Cette partie nous permettra d'évaluer le potentiel épuratoire de polluant métallique et du zinc en particulier, par nos matrices phosphocalciques. Ensuite, l'étude cinétique permettra de mettre en évidence les mécanismes réactionnels mis en jeu dans la sorption. Pour ces deux aspects, des modèles prédictifs seront utilisés pour améliorer la compréhension. La caractérisation des matrices dopées nous permettra de confirmer ou d'infirmer certaines hypothèses puis une comparaison sur la réactivité des deux formes de sorbant utilisées sera effectuée pour terminer cette partie. Dans la partie suivante, l'étude de la lixiviation sur les matrices phosphocalciques dopées au zinc de nature initialement différente (gel et poudre), permettra d'évaluer le comportement des différents constituants et d'envisager les conditions de leurs recyclages. Cette partie environnementale permettra d'ouvrir les voies de valorisation des matrices pour d'autres applications.

1) *Choix du zinc*

L'état des lieux pour la Directive Cadre sur l'Eau (DCE, 2000/60/CE) donne aujourd'hui les premières indications sur l'occurrence de certains polluants. En ce sens, le projet ANR-AMPERES développé entre 2006-2009, avait pour objectifs de mesurer la composition en micropolluants des eaux usées et traitées en France, et de quantifier l'efficacité d'élimination de différentes filières d'épuration vis-à-vis de ces contaminants. Outre les substances pharmaceutiques, hormones, pesticides ou autres hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les métaux prennent une place conséquente dans l'écotoxicité des eaux. En particulier, le nickel (Ni), le chrome (Cr), le plomb (Pb), le cuivre (Cu) et le zinc (Zn) sont détectés à une fréquence de 100% dans les STEP étudiées [COQ11]. L'étude bibliographique résultante dans le cadre de ce projet, a permis l'établissement d'une base de données scientifiques concernant les 8 métaux les plus renseignés dans la littérature (Hg, Cd, As, Ni, Cr, Pb, Cu, Zn). Au total, il a été recensé 1632 données issues de 111 publications et de plusieurs études [POM09]. Les résultats ont montré que les métaux sont présents à des niveaux de concentration de l'ordre du $\mu\text{g/L}$. Le **Tableau 25** montre la gamme de concentration de ces métaux dans les eaux brutes et traitées.

C. Résultats et discussions

Tableau 25 : Gammes (minimum - maximum) des concentrations en métaux (fraction brute en $\mu\text{g/L}$) dans les eaux résiduaires brutes et traitées issues d'une base de données [POM09].

Métaux	Concentration (fraction brute) dans les eaux résiduaires brutes, $\mu\text{g/L}$	Concentration (fraction brute) dans les eaux résiduaires traitées, $\mu\text{g/L}$
Cd, Hg	0,1 – 3	0,05 – 2
As, Ni, Pb	1 – 12	0,6 – 6
Cu, Cr	8 – 110	0,3 – 60
Zn	60 - 230	15 - 380

La base de données a permis de montrer que les procédés conventionnels d'épuration participent à l'élimination des métaux. Le rendement d'élimination varie de 15 à 95% selon le métal et le procédé d'épuration [POM09]. On peut également constater que les métaux présents aux concentrations les plus élevées initialement (en particulier le zinc jusqu'à 230 $\mu\text{g/L}$) sont aussi présents aux concentrations les plus élevées dans les eaux traitées (jusqu'à 380 $\mu\text{g/L}$ pour le zinc).

Un autre aspect important à prendre en considération, est la spéciation du métal. Bien que la majorité des éléments métalliques soit sous forme particulaire, il existe une fraction importante non négligeable comme le zinc, le cuivre et le cadmium qui peut transiter dans la fraction dite dissoute [GEL10]. Par ailleurs la fraction biodisponible ou labile, dont fait partie intégrante la fraction dissoute, fait intervenir une fraction de la forme particulaire. L'échange permanent entre les fractions particulières et dissoutes rendent leurs mesures aléatoires. Des modèles thermodynamiques prédictifs sont toujours en cours d'évaluation pour évaluer la spéciation des métaux dans l'eau. Un exemple de résultat est présenté sur la **Figure 44** [GEL10]. On peut observer que la répartition du zinc entre les différentes spéciations est variable en fonction du temps. La concentration moyenne en zinc libre (Zn^{2+}) calculée représente 13% de la fraction dissoute. La majeure partie du zinc serait liée à la matière organique dissoute (MOD).

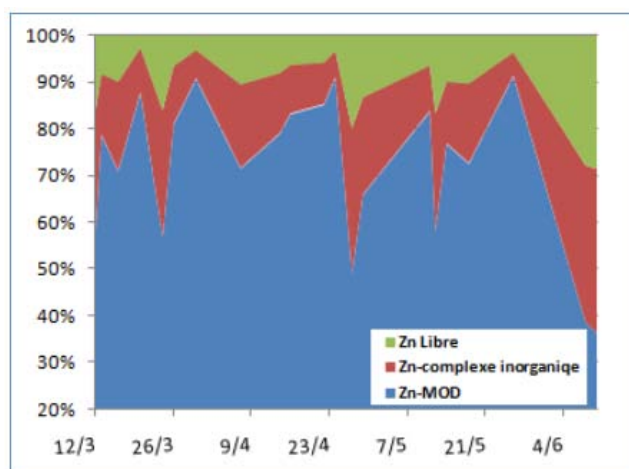


Figure 44: Prédiction de la spéciation du zinc dissous dans la Seine à différentes périodes de prélèvement [GEL10].

C. Résultats et discussions

Le choix du métal d'étude dans ce manuscrit s'est donc porté sur le zinc. Il présente les plus fortes concentrations et une récurrence importante. Sa toxicité à forte dose en fait également un élément trace métallique (ETM) cible [BAR03].

2) *Poudre phosphocalcique*

Nous allons nous intéresser ici aux résultats de sorption du zinc obtenus avec la poudre phosphocalcique (Ca-HA-P) synthétisée au laboratoire. Les expériences de sorption se caractérisent par la mise en contact de la poudre avec une solution aqueuse de nitrate de zinc. La mise à l'équilibre apparent de ce système nous a permis le tracé des isothermes de sorption et ainsi de quantifier les capacités de fixation maximales. L'étude cinétique via l'analyse chimique de la solution tout au long des expériences permet de déterminer la nature et les quantités d'espèces échangées entre la phase solide et liquide. Pour comprendre les résultats d'évolution du système, ces différents résultats seront corrélés aux caractérisations physiques, chimiques et thermiques des poudres dopées.

a) **Isotherme de fixation**

Le protocole opératoire pour la réalisation des isothermes de sorption a été décrit au paragraphe B.II.1.a. Pour une concentration en zinc donnée, des quantités croissantes de Ca-HA-P ont été utilisées. La **Figure 45** présente les résultats expérimentaux et l'ajustement des points prédictifs par les modèles de Langmuir et Freundlich (§A.III.2.b). La concentration du zinc fixée sur la phase solide (Q , $\text{mg}^{\text{Zn}}/\text{g}^{\text{Ca-HA}}$) est calculée par l'équation suivante :

$$Q = \frac{C_0 - C_e}{m_{\text{Ca-HA}}} \cdot V \quad (63)$$

Avec, C_0 la concentration initiale en zinc (mg/L),

C_e la concentration en zinc restant en phase aqueuse (mg/L),

V le volume de la solution (L),

$m_{\text{Ca-HA}}$ la masse de sorbant ajoutée (g).

C. Résultats et discussions

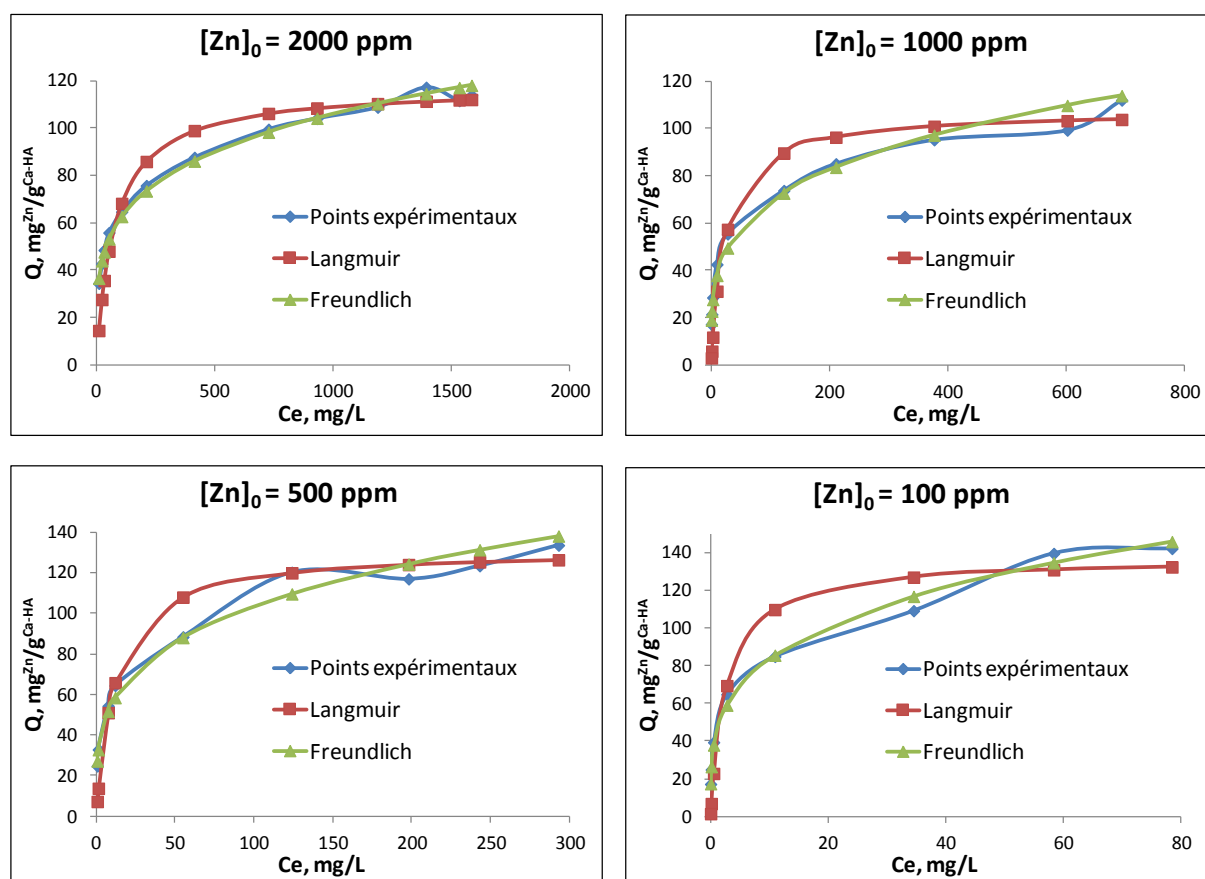


Figure 45: Isothermes de sorption de Ca-HA-P pour 4 concentrations initiales en zinc (100, 500, 1000 et 2000 mg/L) – Ajustement des modèles de Langmuir et Freundlich.

Les isothermes ont une allure générale similaire, de courbure convexe plus ou moins prononcée. Elles sont caractérisées par une pente qui décroît en fonction de l'augmentation de la concentration en zinc dans la solution. Elles correspondent aux isothermes de type L (§A.III.2.b). Cela est confirmé par la bonne corrélation des données expérimentales avec les modèles de Freundlich et Langmuir. Les coefficients de corrélation et les constantes déterminées après linéarisation de ces modèles sont consignés dans le **Tableau 26**. Ces modèles sont parmi les plus utilisés dans la littérature pour décrire les équilibres de sorption de métaux traces sur des matrices phosphocalciques [BAI07 ; COR07]. Elles offrent en général une bonne prédiction des capacités de sorption à l'équilibre dans des conditions opératoires définies.

Tableau 26 : Paramètres des modèles d'isotherme de sorption pour Ca-HA-P.

C_0 , mg/L	Isotherme de Freundlich			Isotherme de Langmuir			
	n	k_F , L/g	r^2	Q_e , mg/g	k_L , L/mg	r^2	R_L
100	0,27	45	1,00	137	0,369	0,98	0,026
500	0,27	30	0,99	132	0,083	0,99	0,024
1000	0,26	21	0,99	108	0,041	0,99	0,028
2000	0,24	21	0,99	118	0,013	1,00	0,043

C. Résultats et discussions

Les capacités maximales de sorption expérimentales et estimées par les modèles de Langmuir et Freundlich montrent une forte affinité du zinc pour la surface de Ca-HA et une forte potentialité pour la rétention d'ions zinciques en solution. Les capacités obtenues de l'ordre de $110\text{-}140 \text{ mg}^{\text{Zn}}/\text{g}^{\text{Ca-HA}}$ sont supérieures à celles référencées dans la littérature pour des matrices phosphocalciques (**Tableau 8**) ou d'autres matrices adsorbantes minérales comme des charbons actifs [MAH02], zéolite [QIU09], goethite [MOH10], bentonite [SEN11], argile [ARI09] ou des biomasses diverses [FER11 ; MUR12]. La constante adimensionnel R_L de l'isotherme de Langmuir est très proche de zéro dans tous les cas (**Tableau 26**). Celle-ci indique que l'isotherme de sorption est très favorable, proche de l'irréversibilité (§A.III.2.b).

On note toutefois un effet de saturation de la surface pour les deux concentrations initiales en zinc les plus élevées à 1000 et 2000 mg/L, entraînant des maximums de sorption plus faibles ($110\text{-}120 \text{ mg}^{\text{Zn}}/\text{g}^{\text{Ca-HA}}$) comparé aux concentrations initiales en zinc inférieures ou égales à 500 mg/L ($130\text{-}140 \text{ mg}^{\text{Zn}}/\text{g}^{\text{Ca-HA}}$) (**Tableau 26**). L'effet de compétition des ions Zn^{2+} et H^+ pour les sites de fixation disponibles peut expliquer cette limitation ou ralentissement dans le processus de sorption [COR07].

Le comportement de type Langmuir de ces isothermes correspond donc à une forte affinité du zinc pour la surface de Ca-HA, associée à une diminution des sites de sorption disponibles. Le fait que les modèles de Langmuir et Freundlich apportent une bonne prédiction des équilibres thermodynamiques de notre système confirme que le phénomène d'adsorption en surface est prépondérant. Ces modèles suggèrent l'adsorption d'une monocouche de zinc à la surface des particules. Toutefois, on peut constater que l'isotherme de Langmuir offre une prédiction du plateau de saturation apparent, c'est à dire la capacité de sorption maximale, meilleure que celui de Freundlich qui tend toujours à augmenter pour des hautes concentrations en phase liquide. A l'inverse, le modèle de Freundlich offre une description plus fiable du comportement de notre système pour des faibles concentrations en zinc dans le liquide (i.e dans la partie gauche des courbes **Figure 45**, loin de la saturation). Ces observations sont en accord avec le coefficient de corrélation r^2 qui rend compte de la bonne adéquation du modèle avec les points expérimentaux (**Tableau 26**). Aussi, pour modéliser la cinétique de sorption et prédire les temps de saturation, Chiarle et al. [CHI00] suggère l'utilisation du modèle de Freundlich qui décrit mieux le comportement aux faibles concentrations plutôt que celui de Langmuir.

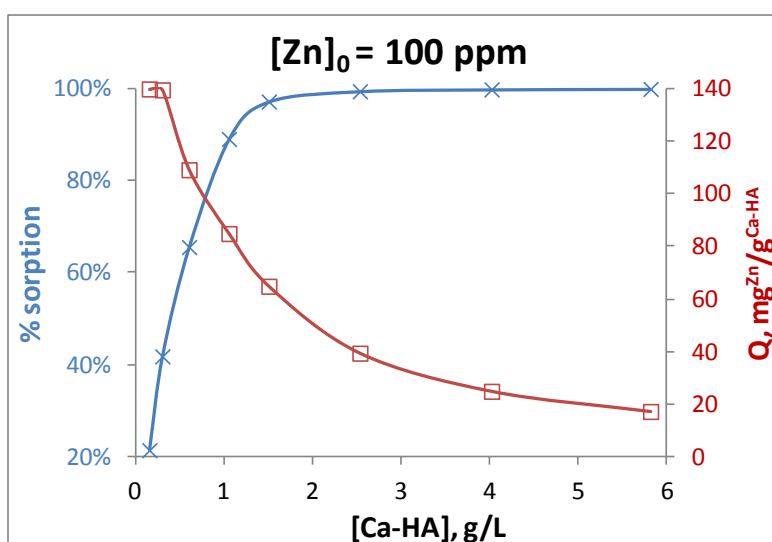


Figure 46 : Effet du dosage en Ca-HA sur la sorption du zinc aux conditions suivantes : $C_0 = 100$ ppm ; $pH_{initial} = 5,5$; temps de contact = 24 h.

La **Figure 46** représente l'évolution du taux de sorption et de la capacité de sorption à l'équilibre de 24 h en fonction du dosage en Ca-HA, dans des conditions données. On peut constater qu'il est possible d'éliminer totalement le zinc présent en solution si on ajoute des doses suffisantes de Ca-HA. A l'inverse, la diminution de la capacité de sorption avec l'augmentation du taux de sorption est principalement attribuée à l'insaturation des sites de sorption. Cela signifie que la réaction n'est pas réellement à l'équilibre thermodynamique, même après 24 h de réaction. La modélisation de la cinétique de sorption par Baille et al. [BAI07] a montrée que la diffusion du métal dans la porosité d'un sorbant phosphocalcique était l'étape limitante. Dans ce cas, la réaction n'est pas terminée mais la cinétique devient infiniment lente.

b) Cinétique des interactions chimiques

i. Cinétique de sorption du zinc

L'étude cinétique a été réalisée avec les concentrations initiales en zinc suivantes : 50, 100, 500, 1000 et 1500 ppm. La dose de Ca-HA-P a été fixée à 8 g/L (§B.II.1.b). La **Figure 47** montre l'évolution de la concentration en zinc dans la solution pour des temps compris entre 0 et 24 h.

L'allure des courbes est sensiblement identique, avec une baisse rapide de la concentration en zinc au cours des premières minutes de sorption suivie d'un ralentissement pour tendre vers une valeur quasi-constante entre 22 et 24 h de réaction. Cette évolution est caractéristique des systèmes de sorption de métaux par des matrices Ca-HA en réacteur batch [FED99 ; COR07]. La valeur finale correspond soit à la saturation apparente de Ca-HA-P, pour les concentrations initiales en zinc de 1000 et 1500 ppm, soit à une consommation complète ou quasi-complète des ions Zn^{2+} en solution, pour les concentrations initiales en zinc de 50, 100 et 500 ppm. Fedoroff et al. [FED99] ont parlé de « pseudo-équilibre » pour caractériser cet état stationnaire. Sur une étude avec des temps long (5 semaines), Marchat

C. Résultats et discussions

[MAR05] a montré que la vitesse de sorption du cadmium par une Ca-HA dépendait principalement de la température et dans une moindre mesure, de la surface spécifique et de la concentration initiale en cadmium. Quant à la vitesse d'agitation, elle n'a aucune influence aux temps longs.

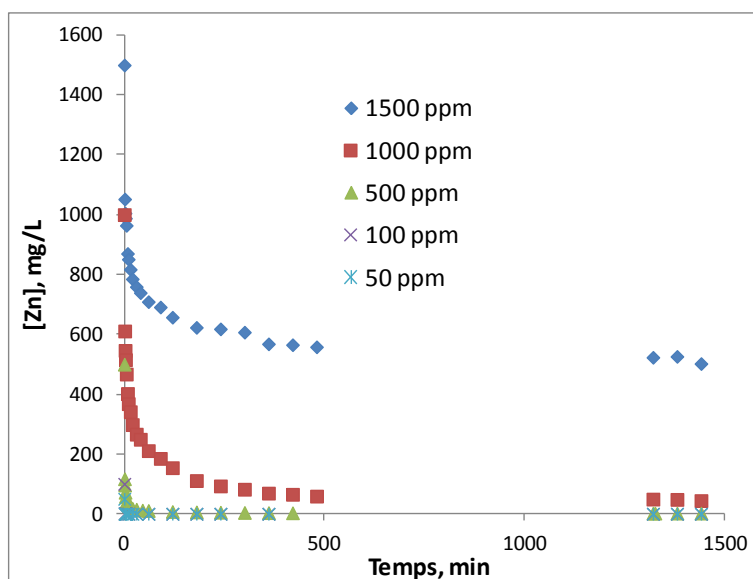


Figure 47 : Cinétique de sorption des ions Zn^{2+} pour différentes concentrations initiales par Ca-HA-P.

La **Figure 48** présente l'évolution du rapport adimensionnel de la concentration en zinc sur la concentration initiale en zinc (C/C_0) durant les 10 premières minutes de sorption. On remarque que la pente de la droite initiale diminue entre 0 et 1 minute avec l'augmentation de la concentration initiale en zinc. Cela apparaît en relation avec l'effet de saturation observée lors de la détermination des isothermes de sorption (§I.2.a). Le fait que la vitesse de sorption augmente lorsque l'on diminue la concentration initiale en zinc suggère que le mécanisme limitant dans la cinétique implique des phénomènes de transport dans la particule [CHI00].

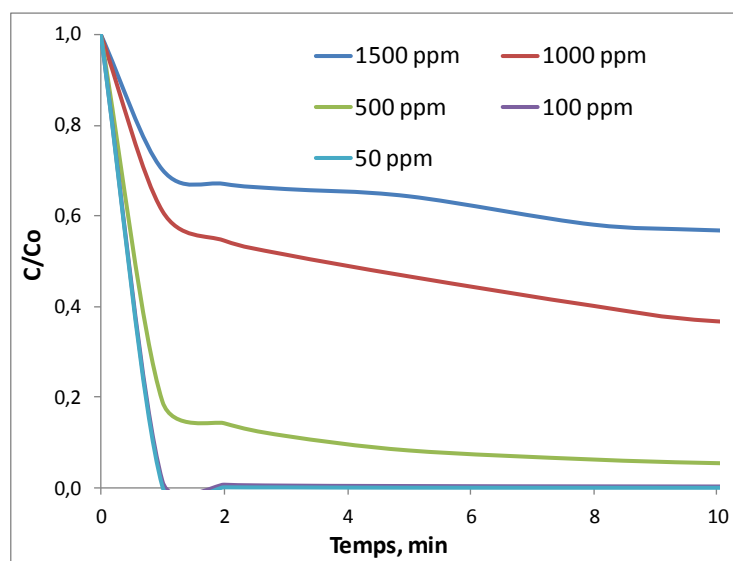


Figure 48 : Evolution du rapport adimensionnel C/C_0 au cours des 10 premières minutes de sorption avec Ca-HA-P.

C. Résultats et discussions

Pour $C_0 = 1500$ ppm, le taux de sorption atteint 30 % au bout de 1 minute de réaction, puis 43 % à 10 minutes pour tendre à 65 % de sorption à 24 h de réaction. La valeur calculée de la capacité de sorption à l'équilibre apparent est alors de $118 \text{ mg}^{\text{Zn}}/\text{g}^{\text{Ca-HA}}$. Celle-ci est cohérente avec la valeur obtenue par le tracé des isothermes (**Tableau 26**). La concentration restante de zinc en solution est de l'ordre de 500 ppm.

Pour $C_0 = 500$ ppm, le taux de sorption atteint 77, 95 et 99 % respectivement à 1, 10 et 120 minutes de réaction. La concentration de zinc résiduelle à 24 h de réaction est de 2,2 ppm.

Pour $C_0 = 50$ et 100 ppm, le taux de sorption atteint 99 % au bout de 1 minute de réaction. La concentration résiduelle en zinc est nulle à 24 h de réaction.

On peut constater que l'élimination du zinc résiduel à l'état de trace n'est pas effective pour les plus hautes concentrations à 500, 1000 et 1500 ppm. En particulier, dans le cas de la concentration initiale en zinc de 500 ppm, la saturation n'est pas atteinte puisque l'on stagne à une capacité de sorption de l'ordre $62 \text{ mg}^{\text{Zn}}/\text{g}^{\text{Ca-HA}}$. Une concentration élevée de zinc en phase liquide joue le rôle de force motrice dans la fixation et les processus de diffusion [KAR92].

ii. Cinétique des échanges ioniques

En plus de la quantité de zinc fixée sur la phase solide Ca-HA ou disparue de la phase liquide, les concentrations élémentaires en calcium, phosphore et potassium ont également été suivies au cours du temps. La **Figure 49** présente l'évolution de la concentration des différents éléments en solution ainsi que du pH, pour une concentration initiale en zinc de 1500 mg/L.

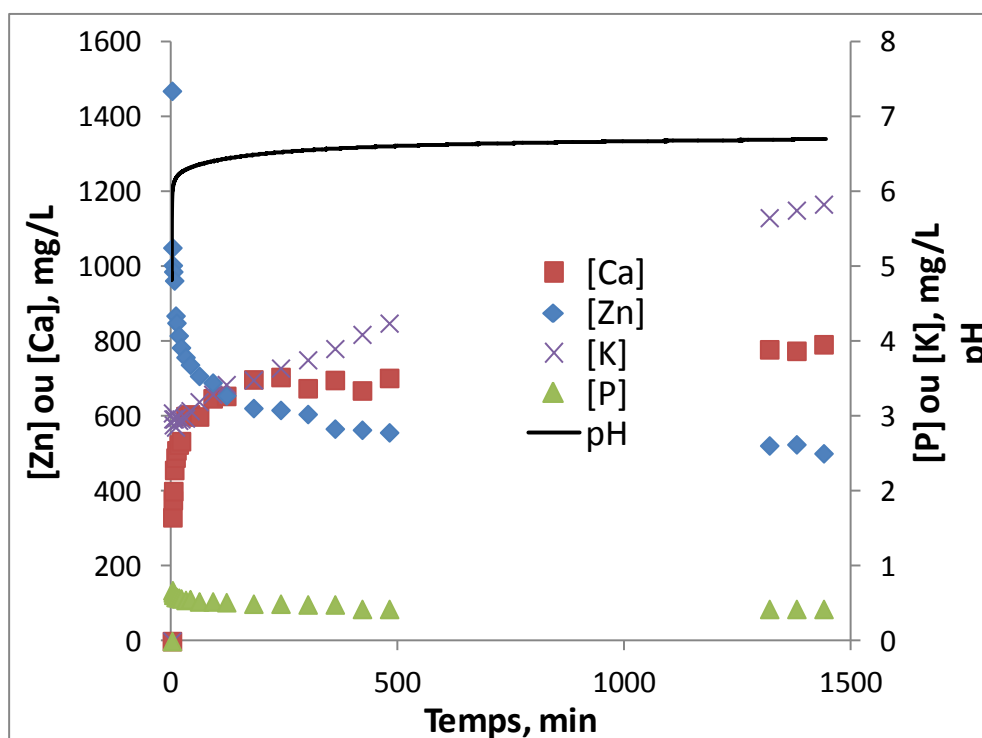


Figure 49 : Evolution de la concentration en Zn, Ca, P et K en solution et du pH, au cours de l'étude cinétique avec Ca-HA-P pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm.

C. Résultats et discussions

On constate sur la **Figure 49** que la cinétique de relargage du calcium suit la même tendance que la cinétique de disparition du zinc en phase liquide. La concentration en calcium dans la phase liquide augmente très rapidement au cours des premières minutes de réaction avant de plafonner à une valeur de 700 ppm au bout de 180 minutes de réaction. Elle atteint ensuite une valeur de 800 ppm après 22 h de réaction.

Les concentrations en phosphore et potassium mises en jeu sont quant à elles plus faibles, de l'ordre du ppm. Pour le phosphore, un relargage de 0,7 ppm à 1 minute de réaction est mesuré puis la concentration diminue lentement pour se stabiliser à 0,4 ppm à 7 h de réaction. Les faibles concentrations de phosphore sont expliquées par l'abondance de cations divalents (Ca^{2+} et Zn^{2+}) dans le milieu réactionnel.

Pour le potassium, le relargage initial est de l'ordre de 3 ppm. Sa concentration plafonne à hauteur de 6 ppm à 24 h de réaction. Cela signifie que le lavage du sorbant a permis d'éliminer une large partie du potassium utilisée dans la réaction de synthèse.

Quant à l'évolution du pH, celui-ci est initialement acide, de l'ordre de 4,9. Il augmente ensuite très rapidement au delà d'une valeur de 6 après 2 minutes de réaction pour tendre vers 6,7 à 24 h de réaction. L'augmentation du pH peut être induite par le pouvoir tampon des phosphates de calcium apatitiques [SMI00] et du carbonate de calcium présent dans le solide Ca-HA (§C.I.2.d.ii).

La **Figure 50** présente l'évolution de la concentration molaire en zinc fixé sur la Ca-HA et en calcium relargué en solution par la Ca-HA. On peut remarquer que la concentration molaire en calcium relarguée est toujours supérieure à celle de zinc sorbée sur l'ensemble de la cinétique.

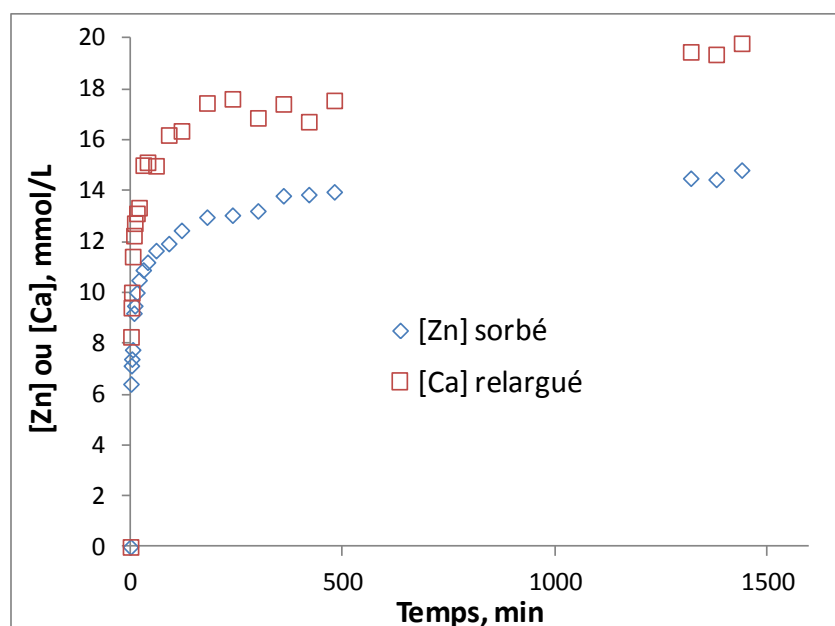


Figure 50 : Evolution de la concentration molaire en zinc sorbé et en calcium relargué au cours de l'étude cinétique avec Ca-HA-P pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm (soit 22,9 mmol/L).

C. Résultats et discussions

iii. Modèles cinétiques

Pour vérifier si des mécanismes de chimisorption et en particulier si l'échange ionique est un mécanisme prépondérant dans la sorption du zinc par Ca-HA, des modèles cinétiques empiriques ont été confrontés aux résultats expérimentaux [SMI06 ; ZHA10]. Deux modèles cinétiques ont été développés dans la partie bibliographie (§A.III.4.a). Il s'agit des modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre.

La **Figure 51** présente la linéarisation des modèles du pseudo-premier ordre (b) et du pseudo-second ordre (a) avec nos points expérimentaux pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm.

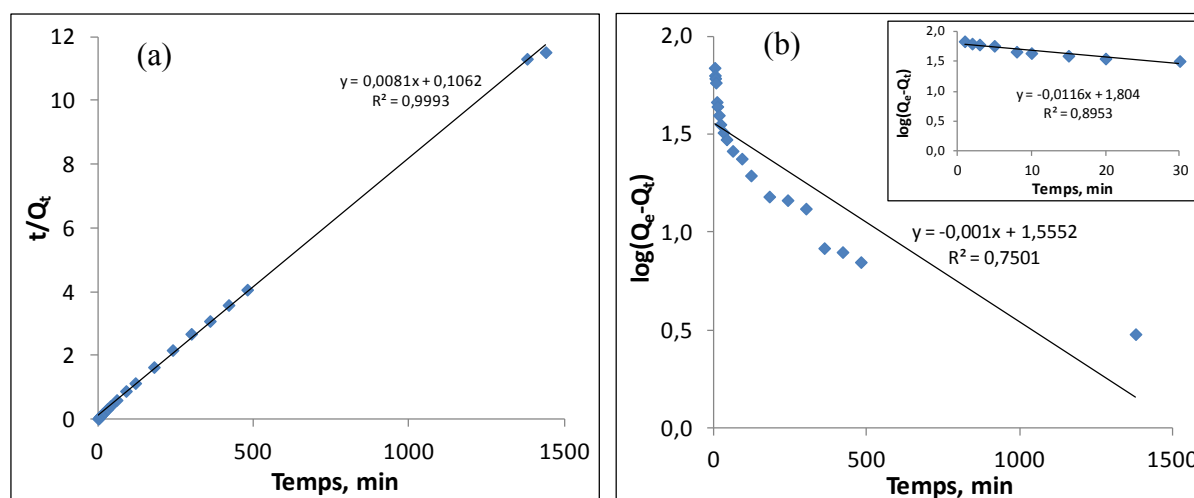


Figure 51 : linéarisation des points expérimentaux obtenus avec Ca-HA-P pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm – (a) modèle du pseudo-second ordre (b) modèle du pseudo-premier ordre.

La bonne adéquation des points expérimentaux avec le modèle du pseudo-second ordre (**Figure 51 (a)**) confirme qu'un mécanisme de chimisorption est impliqué dans la fixation du zinc par Ca-HA-P. Le modèle du pseudo-premier ordre apparaît inapproprié pour décrire la cinétique de sorption du zinc par Ca-HA. En effet, il est généralement applicable seulement au cours des premières minutes de sorption (linéarité des résultats dans cette région de la courbe) [HO98].

Le modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris [WEB63] est utilisé pour déterminer le phénomène qui limite le mécanisme de sorption. L'expression de ce modèle est :

$$Q_t = K_i \cdot t^{0,5} + C \quad (64)$$

Où K_i est la constante de diffusion intraparticulaire ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{0,5}$) et C est une constante (mg/g). Ce modèle permet de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans la cinétique. La théorie suppose une particule sphérique et une diffusivité constante.

C. Résultats et discussions

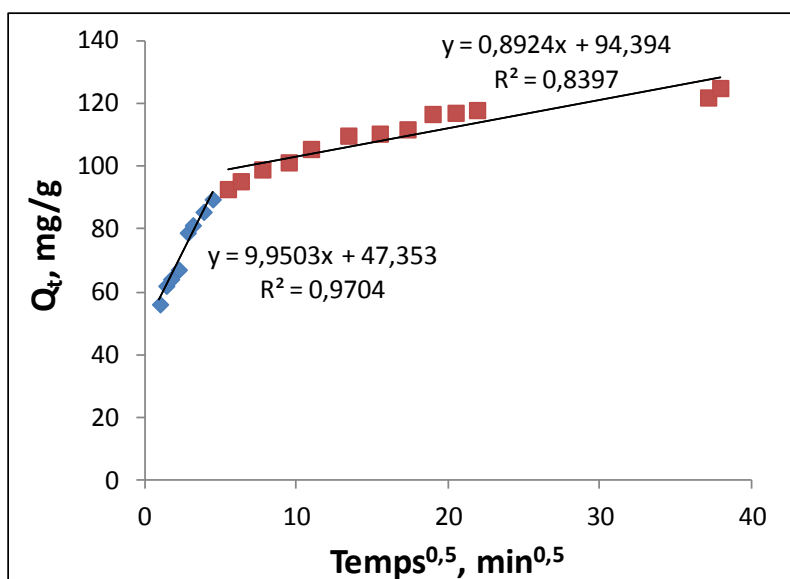


Figure 52 : Courbes de Morris et Webber pour la sorption de zinc à une concentration initiale de 1500 ppm avec Ca-HA-P.

Le résultat obtenu (**Figure 52**) présente une multilinéarité correspondant à l'existence de plusieurs étapes successives dans le phénomène de sorption (diffusion externe, diffusion intraparticulaire). Si seule la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus de sorption, alors la droite devrait passer par l'origine [COR07]. Des essais de sorption à différentes vitesses d'agitation (**Figure 53**) ont montré que ce facteur n'avait pas ou peu d'influence sur la cinétique de fixation. Cela signifie que, en théorie, la diffusion du zinc à travers le film liquide entourant les particules de Ca-HA n'est pas déterminante.

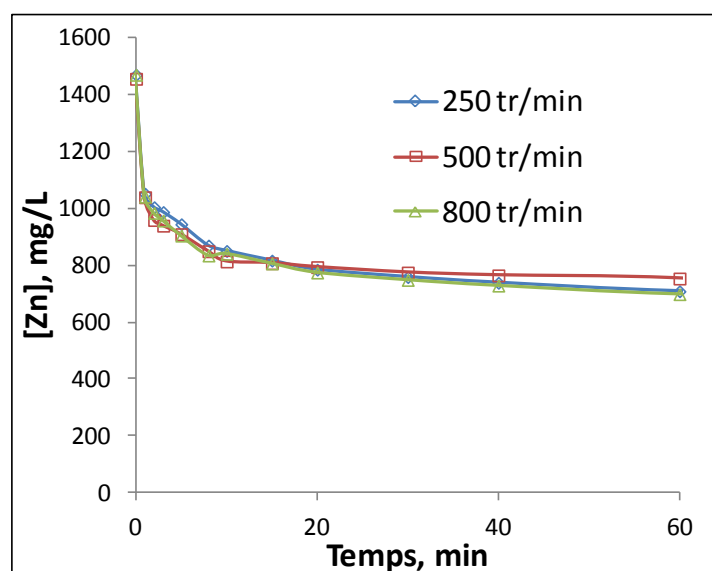


Figure 53 : Influence de la vitesse d'agitation au cours de la première heure de sorption par Ca-HA pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm.

Toutefois, la haute valeur de l'ordonnée à l'origine (constante C), indique que la diffusion externe peut être un mécanisme limitant au début de la réaction (en bleu, **Figure 52**) [CAG11]. La seconde phase, marquée par un ralentissement de l'évolution de Q_t (en rouge,

C. Résultats et discussions

Figure 52) correspondrait à une limitation par diffusion intraparticulaire. Le fait qu'un plateau d'équilibre ne soit pas clairement observé suggère que la limitation par diffusion intraparticulaire opère toujours, pour tendre lentement vers un équilibre à des temps plus longs. La concentration en zinc en solution étant toujours assez élevée, de l'ordre de 500 ppm, cela signifie que, en théorie il est possible d'augmenter le taux de sorption pour des temps de contact supérieur à 24 h.

Tableau 27 : Constantes et coefficients de corrélation du modèle du pseudo-second ordre pour Ca-HA-P.

Pseudo second ordre		
Q _e (mg/g)	k ₂ (g/mg.min)	r ²
123	6,2.10 ⁻⁴	1,00

Les coefficients de diffusion moléculaire (D_M) calculés avec les équations de Stokes-Einstein (Eq. 37) et Wilke-Chang (Eq. 38) sont respectivement égaux à $1,58.10^{-9}$ et $1,05.10^{-9}$ m²/s. Il a été considéré pour l'équation de Stokes-Einstein, le diamètre de Van der Waals pour le diamètre des molécules de zinc en solution, soit 0,276 nm (§A.III.4.b.ii). En considérant l'équation 36 pour un facteur de tortuosité égal à 4 et un taux de porosité ϵ égal à 0,61 (§C.I.2.b.iii), les coefficients de diffusion effectif (D_e) calculés à partir des deux D_M sont alors respectivement égaux à $2,41.10^{-10}$ et $1,60.10^{-10}$ m²/s. En effet, en général le processus de diffusion à l'intérieur des pores (D_e) est plus lent que dans une solution homogène possédant la même composition que le liquide présent dans les pores (D_M).

Le diamètre de pore moyen de notre Ca-HA est de l'ordre de la dizaine de nanomètres (**Tableau 22**). La taille des molécules de zinc (0,276 nm) est donc très inférieure à celle des pores. La limitation cinétique provient essentiellement de la diffusion moléculaire assimilée au coefficient de diffusion effectif dans la porosité (§A.III.4.b.ii). Si on assimile D_M à la diffusion dans le film liquide et D_e à la diffusion intraparticulaire, il apparaît alors assez logique que le mécanisme limitant est la diffusion intraparticulaire.

A titre d'exemple, pour une diffusivité effective calculée égale $3,1.10^{-8}$ m²/s dans le cas de la sorption du plomb par une matrice CA-HA synthétique, Bailleux et al. [BAI07] ont trouvé des temps de saturation infiniment longs. Un temps de réaction de 24 h n'est donc pas suffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Notre matrice Ca-HA reste toujours réactive et pourrait atteindre théoriquement des capacités de sorption plus importantes avec une cinétique lente.

La confrontation des données expérimentales avec des modèles empiriques nous a permis d'affirmer que le mécanisme de fixation du zinc par Ca-HA implique un processus de chimisorption, vraisemblablement d'échange ionique Ca/Zn [XU94 ; LEE05 ; PEL04 ;

C. Résultats et discussions

SHE07]. Cela nous a permis également de mettre en évidence le mécanisme limitant à la sorption qui serait dû à la diffusion du zinc dans la mésoporosité/macroporosité des particules de Ca-HA.

c) Désorption

La désorption du zinc lié en surface de Ca-HA-P, dépend à la fois de la composition de la solution d'extraction et des caractéristiques de Ca-HA-P-Zn [PEL04 ; SIN01]. En partant sur la base d'un échange ionique Ca/Zn, nous avons choisi d'utiliser des solutions de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de concentrations comprises entre 0,01 et 1 M. Le protocole de désorption a été décrit au §B.II.2.

Tableau 28 : Résultats des essais de désorption avec Ca-HA-P-Zn.

$[\text{Ca}]_{\text{initial}}$, M	$\text{pH}_{\text{initial}}$	pH_{final}	$[\text{Ca}]_{\text{ads}}$, M	Q_{ads} , $\text{mg}_{\text{Ca}}/\text{g}_{\text{Ca-HA}}$	$[\text{Zn}]_{\text{des}}$, M	Q_{des} , $\text{mg}_{\text{Zn}}/\text{g}_{\text{Ca-HA}}$	% Dés.
0,893	5,8	6,8	0,0991	496	0,0015	12	10
0,457	5,9	6,7	0,0375	188	0,0013	11	9
0,102	5,9	6,7	0,0086	43	0,0008	7	6
0,052	5,9	6,7	0,0101	50	0,0006	5	4
0,011	6,1	6,9	0,0012	6	0,0002	2	1

Les différents paramètres suivis, mesurés et calculés à l'issue des expériences de désorption sont répertoriés dans le **Tableau 28**. Le pH des solutions initiales de nitrate de calcium est acide compris entre 5,8 et 6,1 suivant la concentration initiale en nitrate de calcium. Après 24 h de mise en contact de ces solutions avec la matrice Ca-HA dopée au zinc (Ca-HA-P-Zn), les valeurs de pH finales sont toutes comprises entre 6,7 et 6,9. Le pouvoir tampon de la matrice Ca-HA-P-Zn tend à augmenter le pH. La valeur du pH_{pzc} de cette nouvelle matrice dopée au zinc est égale à 8,9. Ce résultat sera présenté et commenté au paragraphe I.2.c.i.

Les résultats révèlent un pourcentage de désorption en zinc qui varie entre 10 % et 1% massique par rapport au contenu en zinc total (**Tableau 28**). La **Figure 54** présente l'évolution du relargage en zinc en fonction de la concentration en calcium à 24 heures de réaction. On remarque alors que la quantité de zinc désorbée a une allure similaire à celle d'une isotherme. La quantité désorbée semble plafonner à une valeur de 12 mg de zinc désorbé par gramme de Ca-HA-P-Zn. La quantité de zinc désorbée augmente avec la concentration en calcium en solution, ce qui pourrait laisser supposer un échange ionique Ca/Zn. Toutefois, dans le **Tableau 28**, on peut remarquer qu'une quantité importante d'ions calcium présents initialement en solution est sorbée à la surface de Ca-HA-P-Zn. Les ratios

C. Résultats et discussions

molaires Ca/Zn échangés augmentent de 6 à 67 pour des concentrations initiales en nitrate de calcium variant de 0,01 à 0,9 M. Il n'y a pas d'échange équimolaire strict. En plus d'un hypothétique échange ionique Ca/Zn, il existerait une adsorption de calcium en surface de Ca-HA [PEL04]. La variation des ratios molaires Ca/Zn dépendent plus de la composition de la solution que de la quantité de zinc désorbée. Le comportement du calcium au cours de la désorption n'est pas relié à la quantité de zinc relarguée. Les mécanismes de désorption apparaissent encore plus complexes que ceux de la sorption.

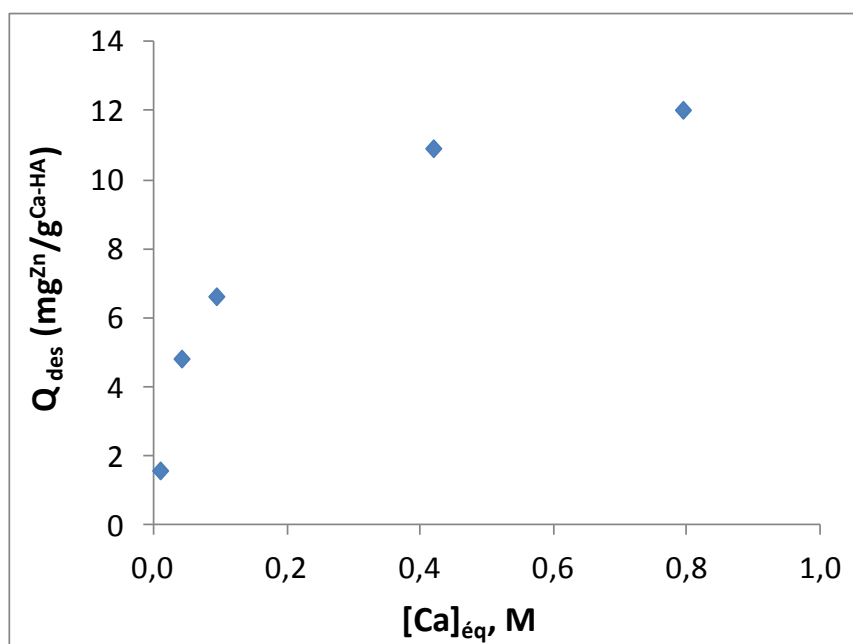


Figure 54 : Evolution de la quantité de zinc désorbée en fonction de la concentration en calcium à l'équilibre de 24 h pour la matrice Ca-HA-P-Zn.

d) Caractérisation des poudres dopées

Pour comprendre l'évolution du système de sorption, les résultats expérimentaux précédents doivent être corrélés aux caractérisations physico-chimiques, thermiques et structurales de la poudre résultante. Ainsi, la caractérisation des poudres issues des expériences de sorption au zinc a été effectuée. Dans cette partie la dénomination Ca-HA-P-Zn correspond à la poudre Ca-HA-P issue des expériences de sorption pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm. On s'intéressera tout d'abord aux caractérisations chimiques et structurales avant de détailler le comportement thermique de ces poudres et leurs évolutions physiques.

i. Caractérisations chimiques et structurales

DRX

La **Figure 55** présente les diffractogrammes de la poudre Ca-HA initiale et de la poudre Ca-HA-P-Zn après la réaction de sorption de zinc pour une concentration initiale de 1500 ppm. La phase cristalline calcite est toujours présente après sorption de zinc (réf JCPDS Standard N°01-072-1937) avec toutefois deux pics minoritaires à 70,2 et 72,8° qui ont

C. Résultats et discussions

disparu. Le pic principal d'une apatite carbonatée (réf JCPDS Standard N°00-019-0272) et/ou stœchiométrique (réf JCPDS Standard N°00-001-1008) à 32° est également toujours identifié avec un pic élargi caractéristique d'une phase mal cristallisée. La phase OCP n'est plus identifiée. Celle-ci a probablement évoluée en solution aqueuse vers une phase apatitique (Eq. 1 et 2) [ELL94]. Par contre, aucune phase cristalline contenant du zinc n'est identifiée.

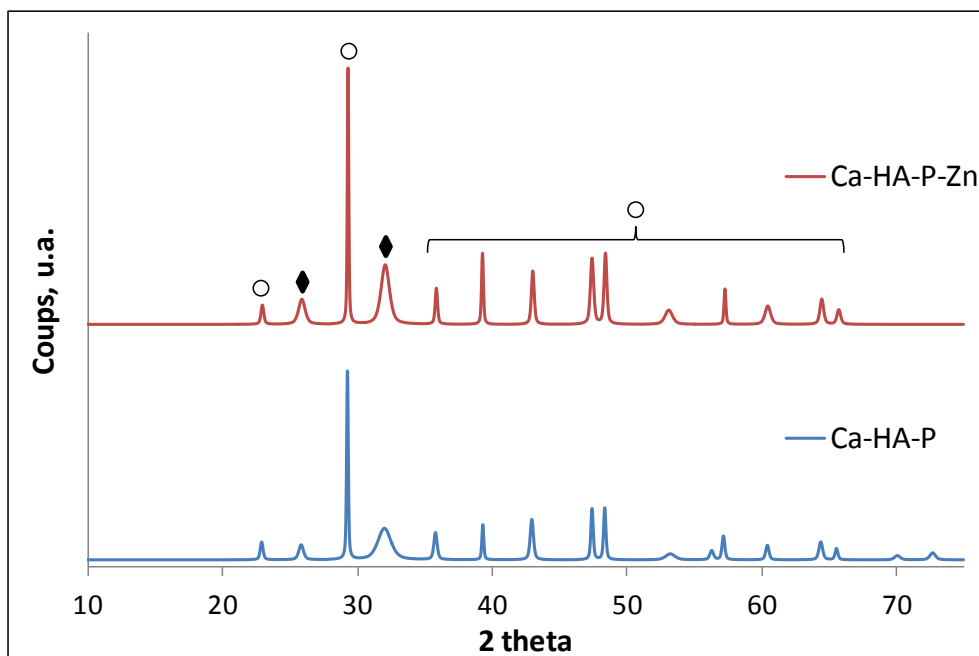


Figure 55 : Diffractogrammes des échantillons phosphocalciques avant (Ca-HA-P) et après sorption de zinc (Ca-HA-P-Zn), séchés à 105°C. CaCO_3 (O), Ca-HA (◆).

Les diffractogrammes de ces mêmes poudres calcinées à 1000°C sont présentés sur la **Figure 56**. La poudre dopée au zinc Ca-HA-Zn a été calcinée à 1000°C durant 2 h [BAI03] contrairement à la poudre Ca-HA qui a subi une isotherme de 15 h [AFN08]. La présence majoritaire d'apatite stœchiométrique est observée sur les deux échantillons (réf JCPDS Standard N°01-073-0294). Dans un deuxième temps, la présence d'oxyde de zinc ZnO est révélée sur l'échantillon Ca-HA-P-Zn (réf JCPDS Standard N°01-079-0206). Le zinc présent dans l'échantillon s'est transformé en oxyde au cours du traitement thermique. Toutefois, la phase hopéite $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ est détectée avec un faible indice de confiance, avec un pic minoritaire caractéristique à 53,9° (réf JCPDS Standard N°00-001-0964). La phase cristalline caractéristique de la chaux vive (CaO) est également détectée dans les deux échantillons et provient de la décarbonatation du CaCO_3 (réf JCPDS Standard N°00-037-1497).

C. Résultats et discussions

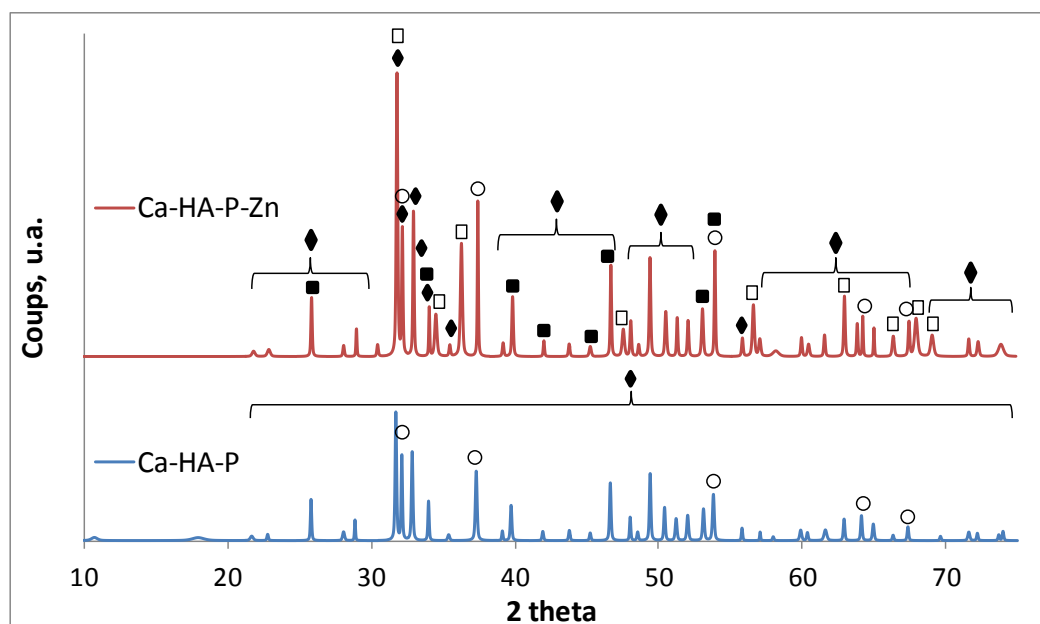


Figure 56 : Diffractogrammes des échantillons phosphocalciques avant (Ca-HA-P) et après sorption de zinc (Ca-HA-P-Zn), calcinés à 1000°C. Ca-HA (◆), ZnO (□), CaO (○), $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (■).

FTIR

La **Figure 57** présente les spectres infrarouges de la poudre Ca-HA initiale et de la poudre Ca-HA-P-Zn après la réaction de sorption de zinc pour une concentration initiale de 1500 ppm. Pour ces échantillons séchés à 105°C, les spectres sont identiques. On n'observe pas de changements structuraux importants, de la même manière que sur les résultats DRX précédents. Les pics des groupements carbonates (CO_3^{2-}) du CaCO_3 sont identifiés aux alentours de 1400, 872 et 712 cm^{-1} . Le pic élargi à 1030 cm^{-1} est attribué aux groupements ortho-phosphates (PO_4^{3-}) caractéristiques des Ca-HA, de même que les pics présents à 600 et 560 cm^{-1} .

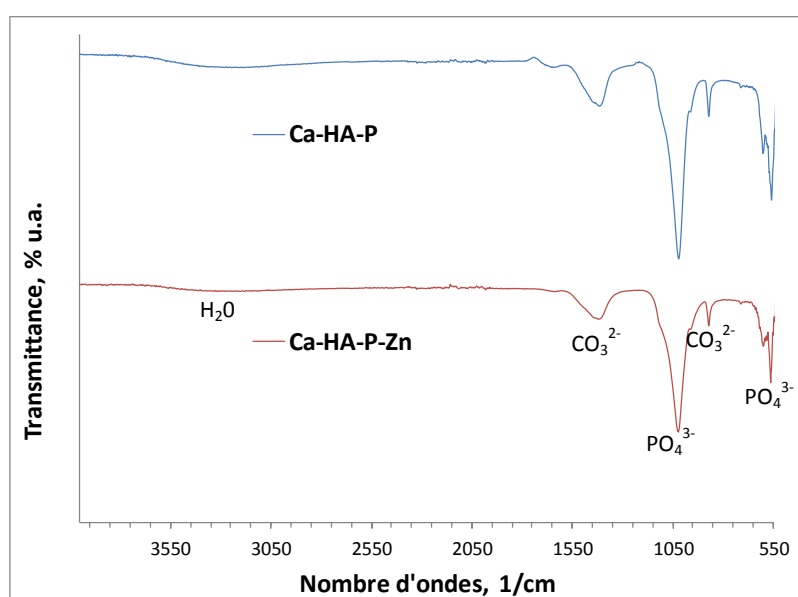


Figure 57 : Spectres infrarouges des échantillons Ca-HA-P et Ca-HA-P-Zn séchés à 105°C.

C. Résultats et discussions

La **Figure 58** présente les spectres infrarouges de ces deux mêmes échantillons calcinés à 1000°C. Les deux spectres sont également très similaires. Les deux groupements de pic apatitique (PO_4^{3-}) à 1090, 1020, 960 cm^{-1} et 600 et 560 cm^{-1} sont présents dans les deux cas, de même que les pics à 3570 et 630 cm^{-1} attribués aux groupements OH^- des hydroxyapatites. On note toutefois l'apparition de deux pics supplémentaires de faible intensité pour l'échantillon Ca-HA-P-Zn. Ils sont localisés à 810 et 730 cm^{-1} . Ils n'ont pu être clairement identifiés.

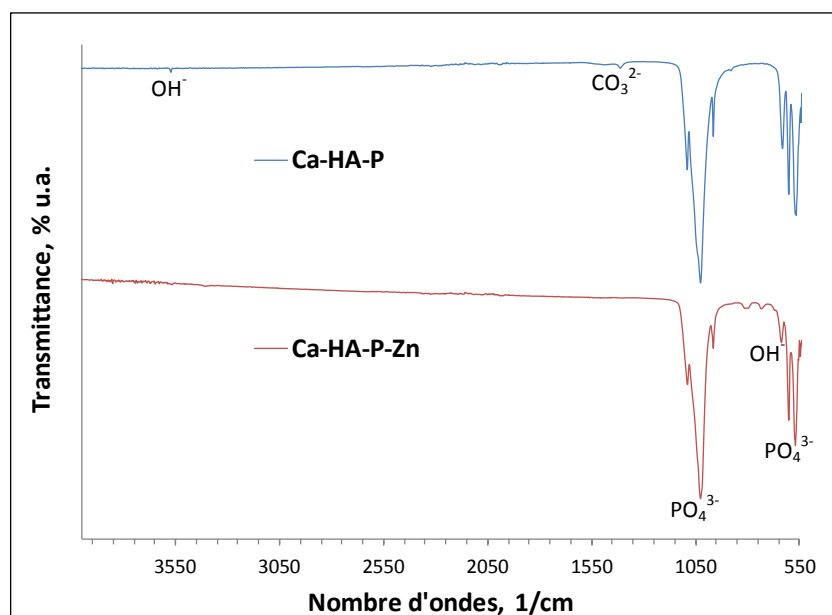


Figure 58 : Spectres infrarouges des échantillons Ca-HA-P et Ca-HA-P-Zn calcinés à 1000°C.

ICP-AES

La composition élémentaire de la matrice Ca-HA-P-Zn obtenue après 24 h de sorption et séchage à 105°C est présentée dans le **Tableau 29**. La composition totale de l'échantillon est déterminée, puis une estimation du pourcentage de calcium et de zinc appartenant à la matrice phosphocalcique (à hauteur de 73 % massique) est faite. Pour estimer la quantité de calcium apatitique, il a été considéré une proportion de 73 % massique en Ca-HA puisque la mesure ATG présentée ci-après (**Figure 63**) nous a donné une proportion d'environ 27 % massique en CaCO_3 (soit 267 $\text{mg}^{\text{CaCO}_3}/\text{g}$, soit 107 $\text{mg}^{\text{Ca}}/\text{g}$).

Tableau 29 : Composition élémentaire de Ca-HA-P-Zn.

	[Ca], mg/g	[Ca], mmol/g	[P], mmol/g	[K], mmol/g	[Zn], mmol/g	Ca/P	(Ca+Zn)/P
Total (100%)	284 ± 1	7,08 ± 0,03	3,76 ± 0,02	0,02 ± 0,01	1,76 ± 0,01	1,88 ± 0,01	2,35 ± 0,01
Ca-HA-P- Zn (73%)	176	4,40	3,76	0,02	1,76	1,17	1,64

C. Résultats et discussions

En accord avec le relargage de calcium en solution au cours des expériences de sorption (**Figure 49**), la quantité de calcium dans le solide Ca-HA-P-Zn diminue. Le rapport molaire Ca/P du contenu total est passé de 2,38 pour Ca-HA (**Tableau 14**) à 1,88 pour Ca-HA-P-Zn (**Tableau 29**). En considérant l'estimation du rapport (Ca+Zn)/P pour la matrice phosphocalcique (Ca-HA-P-Zn (73%)), celui-ci tend vers une structure apatitique avec un rapport égal à 1,64.

MEB-EDS

Le solide Ca-HA-P-Zn a été analysé par MEB et EDS. La **Figure 59** présente des clichés MEB de la poudre Ca-HA-P-Zn. On retrouve le même type de morphologie que l'échantillon Ca-HA avant sorption, à savoir la présence de grosses (> 30 µm) et petites particules (< 30 µm).

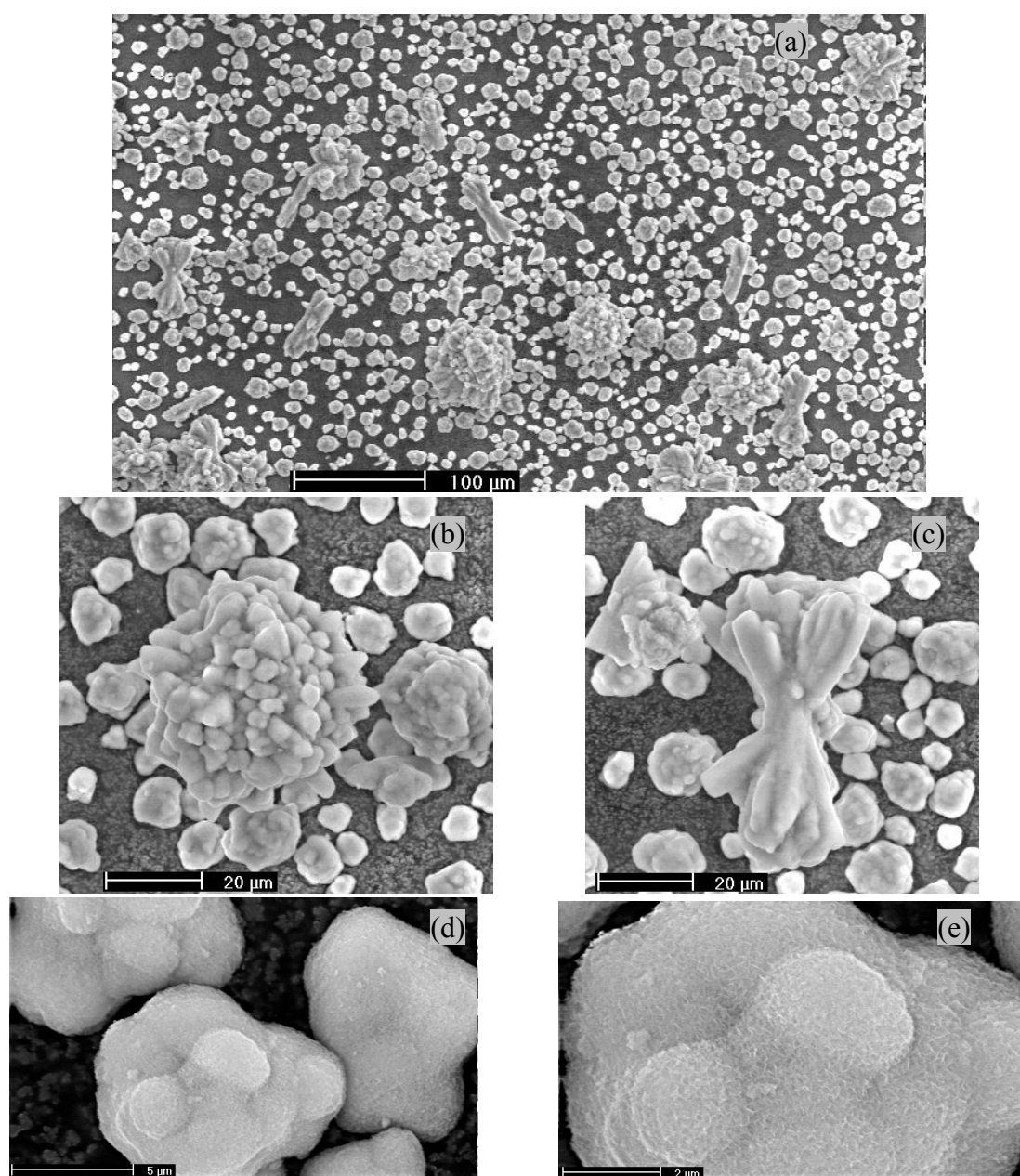


Figure 59 : Clichés MEB d'un échantillon de Ca-HA-P-Zn après séchage à 105°C (a) morphologie générale (b) (c) grosses particules (d) (e) petite particule.

C. Résultats et discussions

Les grosses particules se trouvent soit sous formes d'agglomérats d'aspect global sphérique, soit sous forme d'aiguillettes caractéristiques des cristaux d'hydroxyapatite (**Figure 59 (b) (c)**). Ces grosses particules sont caractérisées via l'analyse EDS par un ratio atomique Ca/P égal à $1,6 \pm 0,2$ et (Ca+Zn)/P égal à $2,2 \pm 0,2$. Comme pour la Ca-HA, les écarts types réalisés sur 15 analyses de cette population montrent des valeurs assez resserrées ce qui témoigne d'une faible variabilité et donc d'une surface plutôt homogène.

A l'inverse, les petites particules de quelques microns d'aspects sphériques (**Figure 59 (d) (e)**), présentent des rapports atomiques Ca/P et (Ca+Zn)/P avec une grande variabilité (**Tableau 30**). Ils valent respectivement $2,3 \pm 0,5$ et $3,0 \pm 0,9$. La surface (à 1 μm de profondeur) de ces particules est plus hétérogène. Le CaCO_3 résiduel présent préférentiellement au cœur des particules [PHA12b] augmente la variabilité (§C.I.2.a.iv).

Le **Tableau 30** regroupe les pourcentages atomiques moyens obtenus sur 30 analyses EDS ainsi que les rapports atomiques Ca/P et (Ca+Zn)/P. Une discrimination des moyennes obtenues sur les grosses ($> 30 \mu\text{m}$) et les petites particules ($< 30 \mu\text{m}$) est également présentée. Les rapports atomiques Ca/P et (Ca+Zn)/P moyens sur l'ensemble des particules sont respectivement égaux à $1,8 \pm 0,5$ et $2,4 \pm 0,7$.

Tableau 30 : Semi-quantification élémentaire de Ca-HA-P-Zn par analyse EDS.

	% Atomique									
	C	O	P	K	Ca	Zn	Ca/P		(Ca+Zn)/P	
Grosses particules	23,3 \pm 2,5	40,7 \pm 8,3	11,3 \pm 1,6	0,2 \pm 0,2	18,2 \pm 3,5	6,4 \pm 1,6	1,6 \pm 0,2	1,8 \pm 0,5	$2,2 \pm 0,2$	2,4 \pm 0,7
Petites particules	37,8 \pm 11,0	39,0 \pm 8,9	5,7 \pm 1,0	0,0 \pm 0,0	13,1 \pm 3,6	4,3 \pm 2,5	2,3 \pm 0,5		$3,0 \pm 0,9$	

En complément des analyses morphologiques et des analyses EDS ponctuelles, des essais de cartographie sur l'échantillon Ca-HA-P-Zn ont été réalisés. Le protocole de préparation pour réaliser ces cartographies a été détaillé au paragraphe B.III.2.c.i. L'échantillon a été enrobé puis poli. La **Figure 60** présente un exemple de résultat obtenu. On peut distinguer la répartition chimique des éléments calcium, phosphore, oxygène et zinc via l'intensité de leurs couleurs respectives. Une intensité marquée est caractéristique d'une zone concentrée.

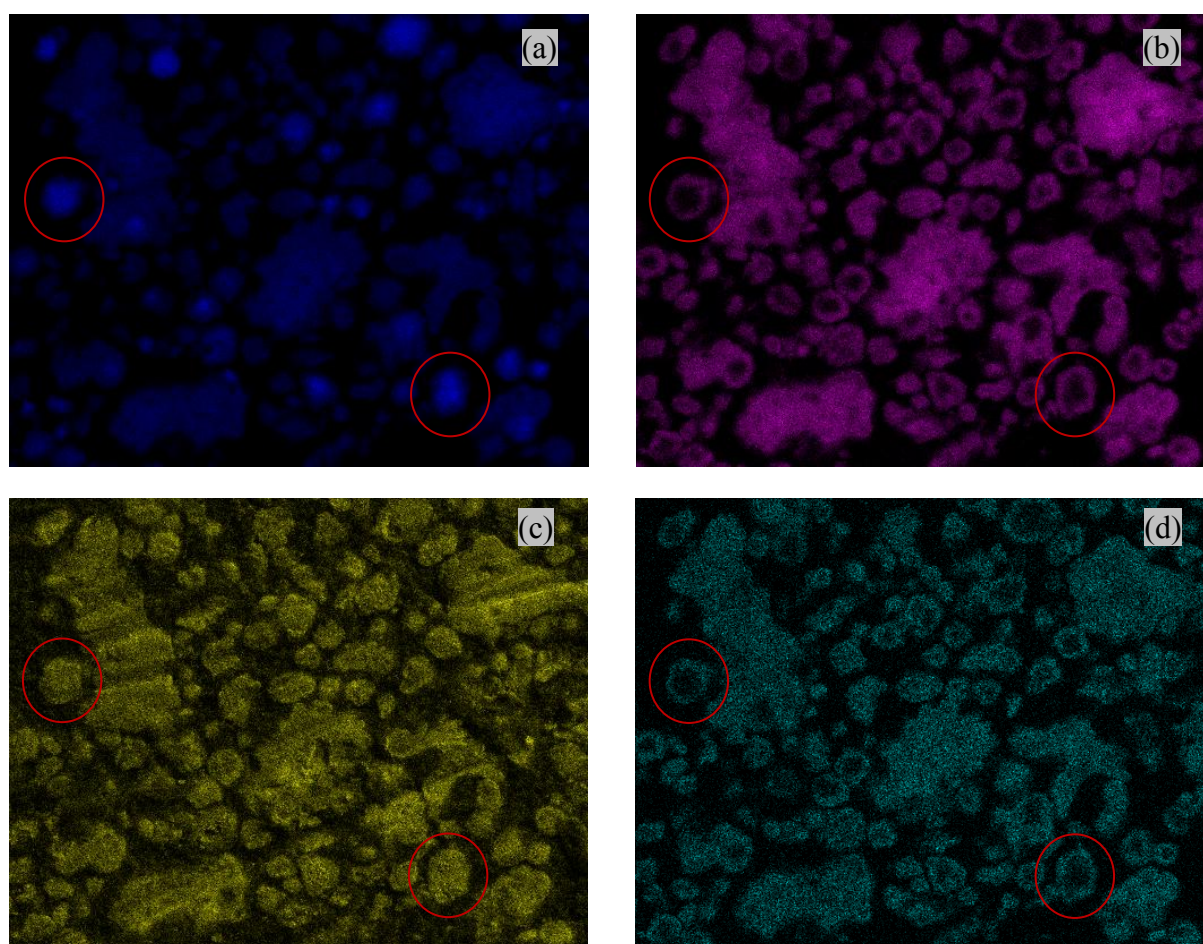


Figure 60 : Cartographie du calcium (en bleu), phosphore (en violet), oxygène (en jaune) et zinc (en vert) réalisée par EDS sur l'échantillon Ca-HA-P-Zn.

On peut observer sur ce résultat de cartographie des zones de concentration préférentielles en fonction de l'élément chimique considéré. Aussi, les cercles rouges sur la **Figure 60** présentent des exemples de particules représentatifs du système. Le calcium (**Figure 60 (a)**) présente une concentration préférentielle au cœur des particules avec une surbrillance accrue au centre. A l'inverse, le phosphore et le zinc (**Figure 60 (b) (d)**) présentent une concentration préférentielle en bord des particules. Concernant le phosphore, cela confirme d'une part une liaison avec le calcium ou le zinc plutôt en surface des particules, et que le cœur des particules contiendrait du CaCO_3 . Concernant le zinc, sa présence en surface des particules confirme et illustre la prédominance des mécanismes de fixation de surface. Enfin, la répartition de l'oxygène (**Figure 60 (c)**) est assez homogène sur l'ensemble des particules.

XPS

Comme pour la poudre Ca-HA-P initiale (§C.I.2.a.v), l'analyse XPS se fait sur une surface elliptique de $400 \times 200 \mu\text{m}$. Il n'est donc pas possible de discriminer les différentes morphologies par l'analyse semi quantitative XPS. La **Figure 61** présente le spectre XPS des photoélectrons obtenus sur un échantillon de poudre de Ca-HA-P-Zn. Les pics sont indexés de la même façon que les couches électroniques d'où sont issus les photoélectrons. Ce spectre est

C. Résultats et discussions

assez similaire à celui de la Ca-HA-P initiale (**Figure 35**). On détecte quelques pics supplémentaires caractéristiques de l'élément zinc (Zn2p, Zn_{Auger}, Zn3p) et oxygène (O2s).

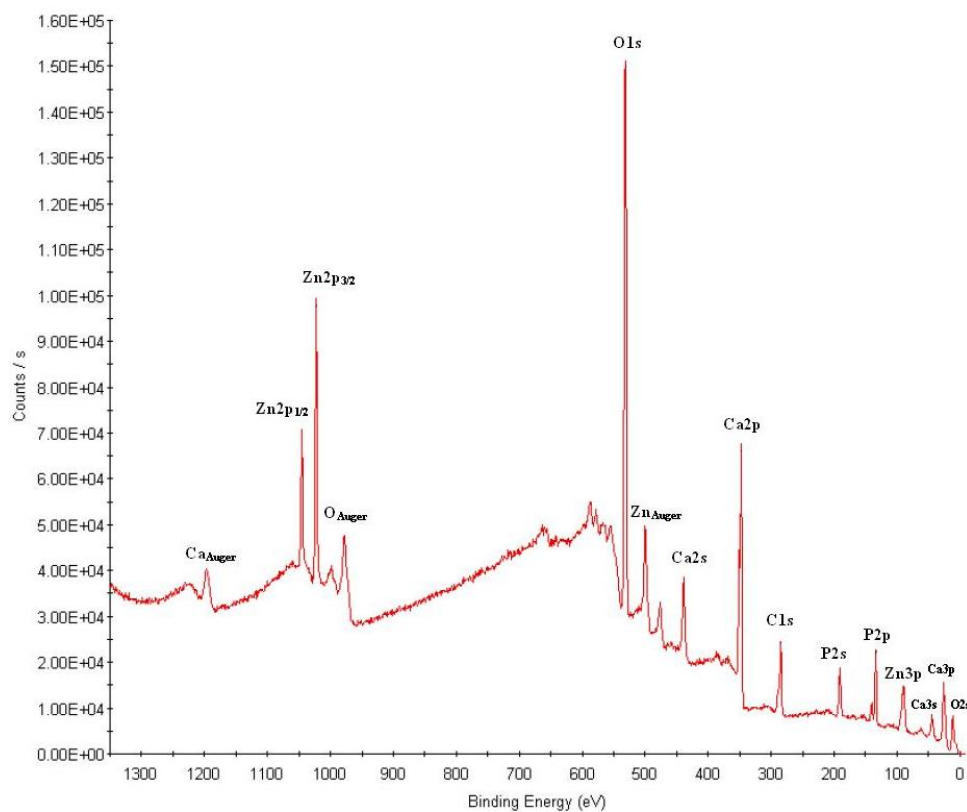


Figure 61 : Spectre XPS de Ca-HA-P-Zn.

Les principaux éléments détectés sont l'oxygène (O1s), le calcium (Ca2p), le phosphore (P2p), le carbone (C1s) et le zinc (Zn2p). Le pic du carbone (C1s) à 284,6 eV peut être attribué à la contamination de surface (présent sur tous les échantillons) et aux carbonates de calcium CaCO₃ restants dans la phase solide. Les résultats de l'analyse semi-quantitative sont consignés dans le **Tableau 31**.

Tableau 31 : Semi-quantification élémentaire de Ca-HA-P-Zn.

Elément	% Atomique
P2p	11,3
C1s	18,4
Ca2p	15,0
O1s	48,1
Zn2p _{3/2}	7,2

La décomposition du pic du calcium Ca2p est similaire au spectre présenté sur la **Figure 36** (§C.I.2.a.v). Le calcium de surface apparaît être principalement lié aux phosphates

C. Résultats et discussions

apatitiques plutôt qu'aux carbonates. En ce qui concerne la décomposition du pic principal du zinc (Zn2p), la distinction des phases est très délicate. D'après la littérature [GAR06], les pics à 1046 et 1022 eV peuvent être dus à la contribution des phases minérales hopéite ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$), scholzite ($\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$), hydroxyde de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$), oxyde de zinc (ZnO), smithsonite (ZnCO_3) et hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$). Pour confirmer ou non la présence de ces différents précipités, il faudrait les analyser séparément pour les confronter à notre matrice Ca-HA-P-Zn. De même, il serait alors intéressant d'analyser une hydroxyapatite synthétisée par co-précipitation de sels de calcium et zinc. Aucune donnée XPS sur cette dernière matrice n'a été référencée dans la littérature. Cette étude n'a pas été réalisée au cours de cette thèse.

Le **Tableau 32** rapporte la comparaison des rapports atomiques Ca/P et (Ca+Zn)/P déterminés par XPS (en extrême surface à 10 nm de profondeur), EDS (en surface à 1 μm de profondeur) et ICP-AES (volume total). On observe une diminution de ces rapports atomiques en extrême surface. Les résultats sur l'analyse EDS et ICP-AES sont assez proches mais l'écart type sur la valeur déterminée par EDS est très important (**Tableau 30**). La comparaison du rapport atomique Ca/P de la matrice Ca-HA-P égal à 1,5 (**Tableau 17**) avec le rapport atomique (Ca+Zn)/P déterminé pour la matrice Ca-HA-P-Zn égal à 2,0 (**Tableau 32**), montre que le mécanisme d'échange ionique n'est pas le seul mécanisme régissant la sorption. La surface des Ca-HA s'apparentant à des espèces phosphocalciques mixtes avec un rapport Ca/P inférieur à 1,67, Pham Minh et al. [PHA12b] ont proposé des réactions de surface impliquant une augmentation du rapport Me/P (avec Me = Pb+Ca dans ce cas) au cours de la sorption.

Tableau 32 : comparaison des rapports atomiques calculés par XPS, EDS et ICP-AES pour Ca-HA-P-Zn.

Rapport atomique Ca/P			Rapport atomique (Ca+Zn)/P		
XPS	EDS	ICP-AES	XPS	EDS	ICP-AES
1,3	1,8	1,9	2,0	2,4	2,4

pH_{pzc}

La **Figure 62** présente l'évolution du pH de solutions électrolytiques de 50 mL de nitrate de potassium KNO_3 à 0,01 M, après mise en contact avec 0,15 g de Ca-HA-P ou Ca-HA-P-Zn. La valeur estimée du pH_{pzc} de la matrice Ca-HA-P de départ est égale à 9,5. Après sorption, le pH_{pzc} de la matrice dopée au zinc Ca-HA-P-Zn diminue et tend vers une valeur de 8,9. Cette observation est caractéristique des mécanismes de sorption spécifiques de cation qui déplace le pH_{pzc} vers des valeurs plus faibles [SHI81]. Smiciklas et al. [SMI08] ont trouvé la même tendance après sorption de métaux Cd^{2+} ou Zn^{2+} , sauf dans le cas du plomb Pb^{2+} où ils ont attribué cette différence dans l'évolution du pH_{pzc} à une contribution plus faible des mécanismes de sorption spécifiques du plomb (§A.II.c). Néanmoins, le fait qu'une partie du CaCO_3 se dissout en solution au cours de la sorption du zinc peut tendre à diminuer la valeur du pH_{pzc} de la matrice Ca-HA-P-Zn résultante.

C. Résultats et discussions

Pour les deux matrices, on observe un plateau au pH_{pzc} pour des pH initiaux compris entre 4 et 10. Ce plateau est caractéristique des propriétés amphotères des phosphates de calcium apatitiques [SMI00]. Pour des $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, la consommation des protons en solution s'effectue par la protonation des charges négatives et neutres des groupes de surface de Ca-HA, le pH augmente. Pour des $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, la consommation des ions OH^- s'effectue par la déprotonation des charges positives des sites de surface de Ca-HA, le pH diminue [SMI08].

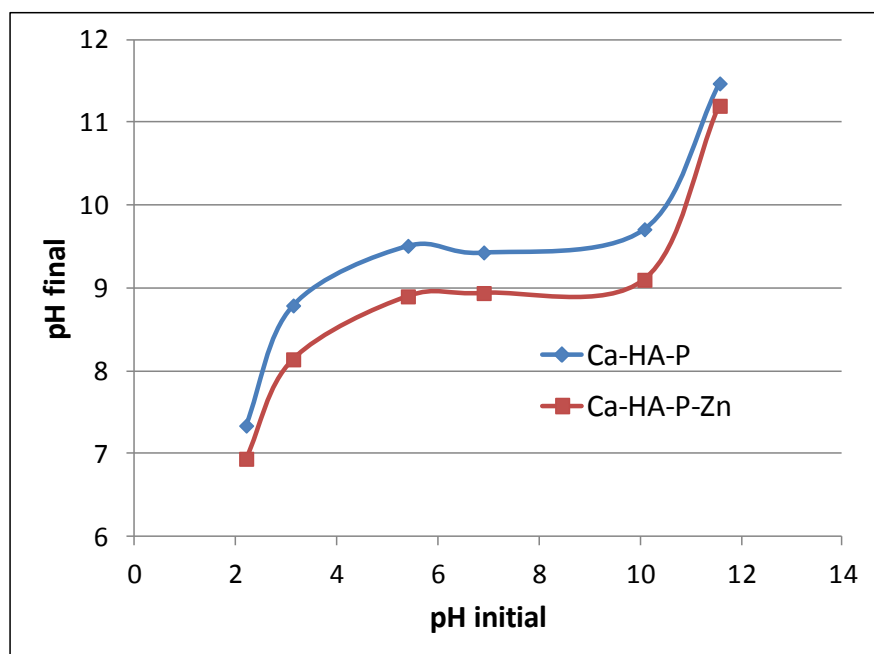


Figure 62 : pH initial en fonction du pH final d'une solution de KNO_3 0,01 M après mise à l'équilibre avec Ca-HA-P ou Ca-HA-P-Zn.

Produit de solubilité K_s de Ca-HA-P-Zn

Le produit de solubilité K_s de la matrice Ca-HA-P-Zn a été calculé suivant les mêmes considérations et conditions expérimentales que pour Ca-HA (§C.I.d.i). Pour le calcul il a été considéré l'hypothèse d'un échange ionique Ca/Zn. Ainsi, dans l'équation 59, la concentration en calcium Ca^{2+} a été remplacée par la somme des concentrations molaires en calcium Ca^{2+} et zinc Zn^{2+} .

Le pH final de la suspension de Ca-HA-P-Zn est égal à 8,6. Le diagramme de distribution des espèces d'ortho-phosphates en fonction du pH (**Figure 1**) révèle que l'espèce HPO_4^{2-} est majoritaire à plus de 96 % pour cette valeur de pH. Les concentrations des espèces Ca^{2+} , HPO_4^{2-} et OH^- sont répertoriées dans le **Tableau 33**.

Tableau 33 : Estimation du produit de solubilité de Ca-HA-P-Zn en solution aqueuse.

	[P] mol/L	[OH ⁻] mol/L	[Ca ²⁺] _{Totale} mol/L	[Zn ²⁺] mol/L	K_D	K_s
Ca-HA-P-Zn	$6,23 \cdot 10^{-6}$	$3,89 \cdot 10^{-6}$	$4,61 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-6}$	$1,37 \cdot 10^{-108}$	$5,43 \cdot 10^{-99}$

C. Résultats et discussions

Le produit de solubilité de la matrice Ca-HA-P-Zn est égal à $5,43.10^{-99}$. Cette valeur est inférieure à celle déterminée pour la matrice Ca-HA égale à $1,78.10^{-94}$ (**Tableau 24**, C.I.2.d.i). Cette différence de solubilité est souvent mise en exergue pour expliquer la dissolution progressive de l'hydroxyapatite phosphocalcique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ et la précipitation d'une hydroxyapatite dopée en métal [MAR05]. Dans le cas du zinc, la différence de solubilité observée servirait alors de force motrice à la dissociation de Ca-HA pour favoriser la formation d'un composé du type $\text{Zn}_x\text{Ca}_{(10-x)}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

ii. Caractérisations thermiques

ATG-DSC

La **Figure 63 (a)** présente les résultats d'analyses thermiques obtenus par ATG, sur les poudres Ca-HA-P-Zn après sorption à différentes concentrations initiales en zinc comprises entre 50 et 3000 ppm. La sorption à 3000 ppm de zinc initiale n'a pas fait l'objet d'une étude cinétique. Toutes ces poudres ont été au préalable filtrées, lavées puis séchées à l'étuve à 105°C avant analyse. La **Figure 63 (b)** présente les courbes thermogravimétriques dérivées (DTG) obtenues par traitement informatique des données ATG.

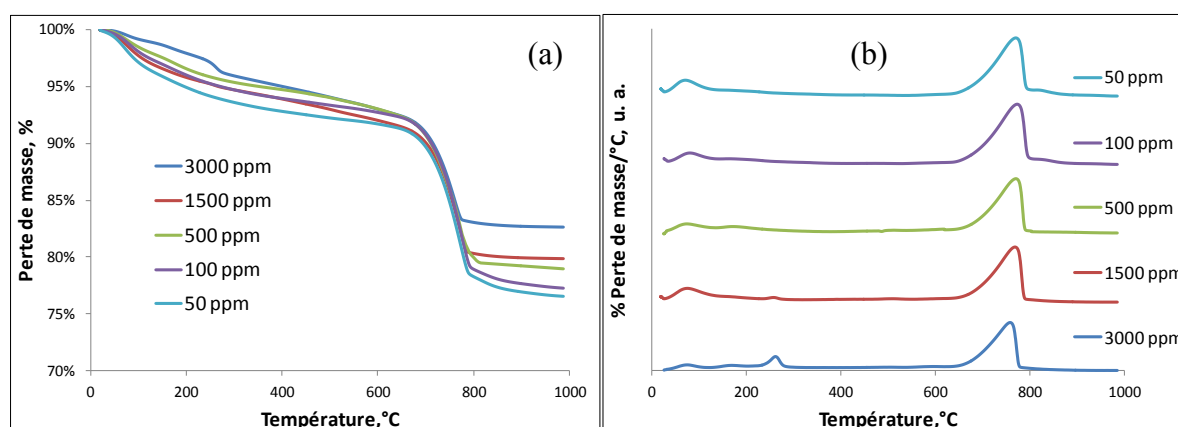


Figure 63 : (a) Courbes thermogravimétriques (TG) et (b) Dérivées des courbes thermogravimétriques (DTG) des solides récupérés après la sorption de zinc avec Ca-HA-P.

La première perte de masse observée pour une température inférieure à 100°C est attribuée principalement à la perte d'eau présent dans les échantillons (entre 1 et 3 % massique). Tous les échantillons présentent une perte de masse entre 600 et 800°C , caractéristique de la réaction de décarbonatation du CaCO_3 (Eq. 48) restant dans le solide (entre 10 et 13 % massique). Enfin, seuls les échantillons utilisés pour des concentrations initiales à 1500 et 3000 ppm présentent deux petites pertes de masse, et ce de manière plus marquée pour l'échantillon à 3000 ppm. Pour ce dernier, entre 125 et 200°C , une perte de masse de l'ordre de 1% est observée. Elle peut être attribuée à la phase brushite (DCPD , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) qui a pu se former au cours la sorption. La perte de l'eau de cristallisation de la brushite (Eq. 45) est caractéristique dans cette plage de température comme on a pu le voir au paragraphe C.I.1.ii. Toutefois, compte tenu de la perte de masse suivante qui se situe entre 200 et 340°C (2% massique), il s'agirait plutôt de la perte de l'eau de cristallisation de la phase hopéite $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. En effet, la perte de l'eau de cristallisation de l'hopéite se

C. Résultats et discussions

déroule en deux étapes en passant par le stade dihydrate [HER04]. La déshydratation de ce type de minéral peut s'amorcer à partir de 100°C en fonction de son état de cristallisation.

Toutes les pertes de masse référencées auparavant sont endothermiques.

Dilatométrie

L'étude dilatométrique de la poudre Ca-HA-P-Zn saturée en zinc a été réalisée. La corrélation avec les analyses thermogravimétriques pour un même programme de température (rampe de 5°C/min jusqu'à 1000°C avec une isotherme de 2 h) est présentée sur la **Figure 64**. L'évolution de la densité apparente et du pourcentage de porosité du lit de poudre calculée à partir des équations 53 et 54 est également représentée sur la **Figure 64**.

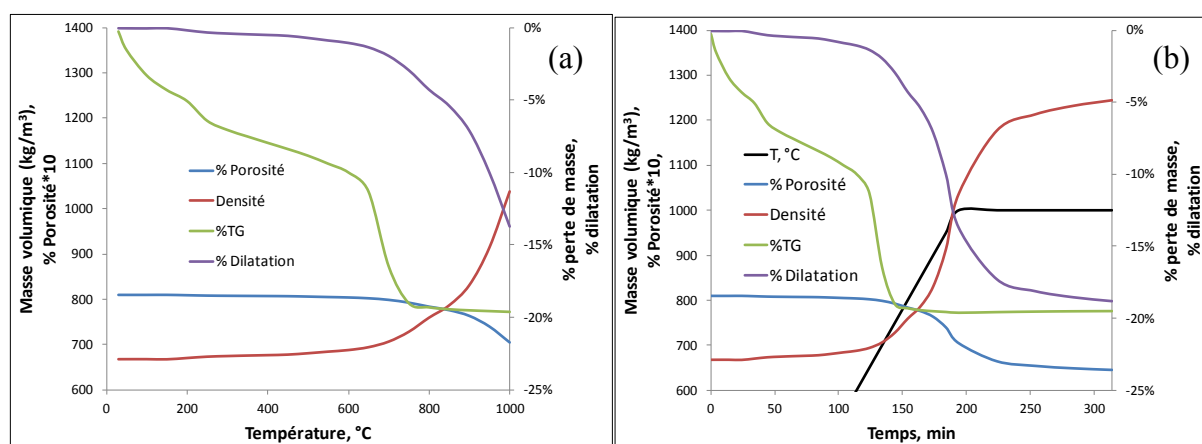


Figure 64 : Evolution de la densité et de la porosité en fonction de la montée en température (a) ou du temps (b) pour la poudre Ca-HA-P-Zn.

La perte de masse de l'ordre de 1 % pour une température inférieure à 100°C est due à l'eau résiduelle présente dans l'échantillon. Ensuite, on observe une perte de masse (6 %) entre 100 et 500°C, qui peut être due à la déshydratation d'intermédiaires phosphocalciques comme DCPD ou OCP, à la phase hopéite $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et également à la présence d'eau dans le réseau poreux de Ca-HA [ROO77]. En parallèle, le pourcentage de dilatation, la densité et la porosité restent relativement stables jusqu'à 650°C. A partir de 650°C, la perte de masse caractéristique de la décarbonatation de la calcite présente dans l'échantillon s'accompagne, avec un léger retard, d'un retrait important du lit de poudre. Le comportement est similaire à la poudre Ca-HA-P (**Figure 41**). Toutefois, le retard est plus marqué dans le cas de la poudre Ca-HA-P-Zn, la pente du pourcentage de dilatation est moins accentuée. Pour preuve, le retrait de la poudre Ca-HA-P-Zn n'est pas terminé à 1000°C (**Figure 64**) et semble ralentir fortement à partir d'une heure d'isotherme à 1000°C. A l'inverse, le retrait de la poudre Ca-HA-P avant sorption se ralentit considérablement à partir d'une température de 900°C (**Figure 41**). Les deux poudres atteignent un pourcentage de dilatation du lit de l'ordre de -19% au bout de 2 heures d'isotherme à 1000°C. L'incorporation de zinc à saturation dans la matrice apatitique ralentit le processus de frittage. Ce sera une donnée importante à prendre en considération dans l'étude de la lixiviation du zinc (§C.III) où différents traitement

C. Résultats et discussions

thermiques ont été testés. En effet, cela pourra influencer la disponibilité du zinc, séquestré dans la matrice, en solution après avoir subi un traitement thermique.

Comme pour Ca-HA-P (**Figure 41**), le retrait s'accompagne d'une augmentation de la densité apparente (de 690 à 1246 kg/m³) et d'une réduction du pourcentage de porosité (de 79 à 63 %) du lit de poudre entre 600°C et 2 heures d'isotherme à 1000°C.

iii. Caractérisations physiques

Distribution granulométrique

La **Figure 65** présente l'évolution granulométrique en volume au cours des deux premières heures de sorption pour une concentration initiale de 1500 ppm. Trois prélèvements caractéristiques de l'évolution du système sont présentés pour des temps de réaction de 2, 10 et 120 minutes. On constate une évolution dans le temps de la distribution granulométrique avec un rétrécissement des grosses particules et une faible croissance des fines particules. Certains auteurs dans la littérature ont parlé de « murissement d'Ostwald » ou frittage en phase liquide pour expliquer un grossissement des grains [STE90 ; MAR05]. Pour la fixation du cadmium par une Ca-HA synthétique, Marchat [MAR05] a envisagé la dissolution des plus petits grains d'hydroxyapatite qui fournirait alors les éléments nécessaires à la précipitation d'une Ca-HA calcocadmée. Ce n'est pas strictement vrai ici puisque l'on observe en parallèle une diminution des grosses particules.

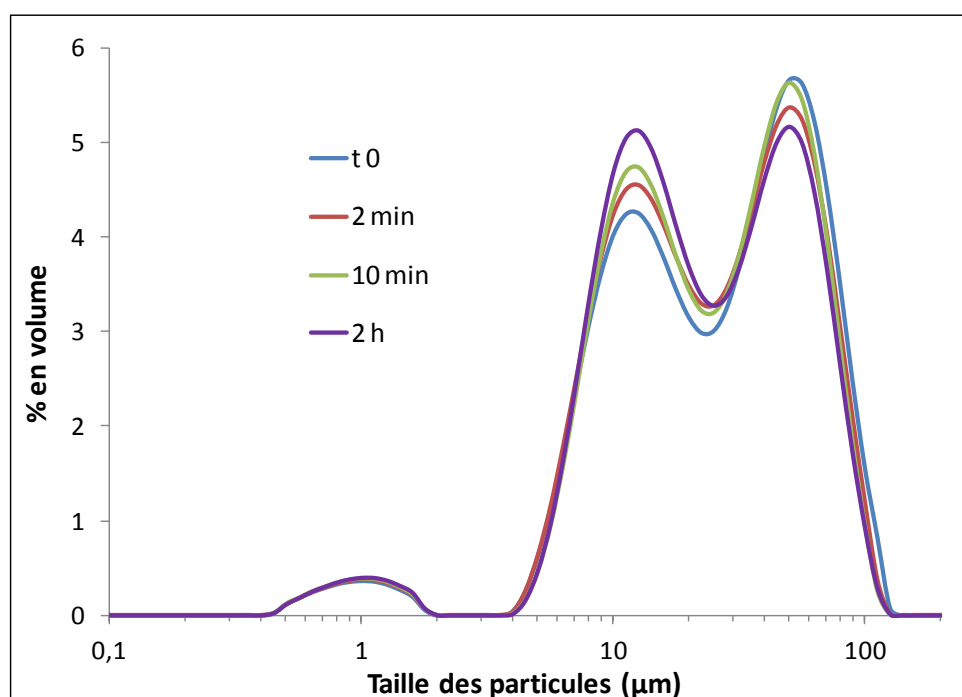


Figure 65 : Suivi de la distribution granulométrique en volume au cours d'une expérience de sorption à 1500 ppm de zinc avec Ca-HA-P ; taille des particules en échelle logarithmique.

Les valeurs des diamètres caractéristiques obtenues par l'analyse granulométrique sur ces différents échantillons sont regroupées dans le **Tableau 34**.

C. Résultats et discussions

Tableau 34 : Diamètres caractéristiques au cours de la sorption de zinc avec Ca-HA-P.

	d10, μm	d50, μm	d90, μm
t 0	8,2	29,2	76,4
2 min	8,1	26,1	72,5
10 min	8,3	26,2	70,8
2 h	8,2	23,5	69,6

Sp et porosité

Les résultats d'analyse de la surface spécifique (méthode BJH et BET) et de la porosité (méthode BJH) sur trois échantillons dopés à différentes concentrations en zinc sont présentés dans le **Tableau 35**. Le nom des produits fait référence à la concentration initiale en zinc utilisée pour les expériences de sorption.

Tableau 35 : Résultats sur la porosité (méthode BJH) et la surface spécifique (méthode BJH et BET) sur les échantillons Ca-HA dopées au zinc pour des concentrations initiales de 1500, 500 et 100 ppm.

Produits	S_p^{BET} , m^2/g	Résultats sur l'adsorption (BJH)			Résultats sur la désorption (BJH)		
		V_p^{ads} , cm^3/g	S_p^{ads} , m^2/g	d_p^{ads} , nm	V_p^{des} , cm^3/g	S_p^{des} , m^2/g	d_p^{des} , nm
1500 ppm	123	0,52	122	17	0,53	150	14
500 ppm	125	0,52	124	16	0,53	155	13
100 ppm	131	0,53	130	16	0,54	163	13

La surface spécifique et le volume poreux diminuent lorsqu'on augmente la quantité de zinc fixée dans la matrice Ca-HA-P. Cette évolution pourrait correspondre à une augmentation de sites réactifs occupés par le zinc dans la porosité de Ca-HA-P, suggérant des mécanismes de diffusion intraparticulaire. Les diamètres des pores moyens varient très peu (**Tableau 35**). La diminution de la surface spécifique peut également être caractéristique du phénomène de murissement d'Ostwald avec une dissolution localisée de la matière [MAR05]. Les isothermes d'adsorption et de désorption sont toutes caractéristiques de matériau mésoporeux. Les pourcentages de porosité calculés à l'aide de l'équation 50 sont tous de l'ordre de 58%.

Densité

Le **Tableau 36** présente les valeurs de densité vraie (ou masse volumique vraie) obtenues par mesure au pycnomètre à hélium sur différents échantillons de Ca-HA dopés à

C. Résultats et discussions

différentes concentrations initiales en zinc. Les mesures ont été faites sur les échantillons séchés à 105°C et calcinés à 1000°C. La masse volumique des échantillons augmente avec l'augmentation de l'incorporation de zinc.

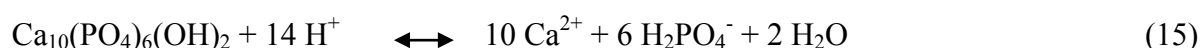
Tableau 36 : Masse volumique vraie (ρ_{vraie}) des poudres Ca-HA-P-Zn dopées au zinc à différentes concentrations initiales.

	105°C ρ_{vraie}	1000°C ρ_{vraie}
3000 ppm	2,67	3,31
1500 ppm	2,66	3,25
500 ppm	2,57	3,12
100 ppm	2,51	3,08
50 ppm	2,49	3,09

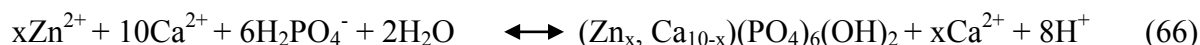
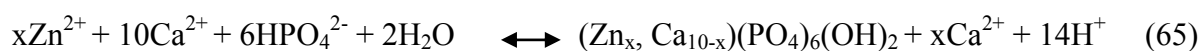
e) Discussion

D'après la littérature, plusieurs mécanismes de sorption peuvent se dérouler simultanément et/ou successivement. Il s'agit principalement d'échange ionique, de réaction de complexation de surface et de dissolution-précipitation [XU94 ; PEL04].

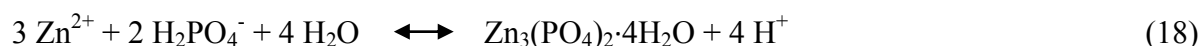
En ce qui concerne le mécanisme de dissolution (Eq. 15), la faible quantité de phosphore en solution (**Figure 49**) suggère que ce mécanisme est marginal dans la sorption du zinc. Après un relargage initial de 0,7 ppm, soit 0,023 mmol de P, la concentration diminue à 0,4 ppm soit 0,013 mmol.



Toutefois, compte tenu de la présence d'ions Ca^{2+} et Zn^{2+} en solution, les mécanismes de précipitation sont instantanés et ne permettent pas la détection de concentrations élevées en phosphore. Le processus de précipitation d'une hydroxyapatite riche en zinc est représenté par les équations 65 et 66 :



D'après le diagramme de distribution des espèces d'ortho-phosphates en fonction du pH (**Figure 1**) et compte tenu du pH de la solution compris entre 4,9 et 6 au cours des 2 premières minutes de réaction (**Figure 49**), la forme majoritaire est H_2PO_4^- à plus de 94 %. Dans ce cas, l'équation 66 opérerait préférentiellement dans la réaction de co-précipitation. Egalement, la réaction de précipitation observée en conditions acides par plusieurs auteurs [CHE97b ; LEE05] est envisageable (Eq. 18) :



C. Résultats et discussions

Dans la littérature, l'absence de détection de nouvelles phases par DRX est généralement un justificatif pour discriminer les mécanismes de dissolution-précipitation [COR07]. Toutefois, les quantités de zinc fixées peuvent ne pas être suffisantes pour observer des modifications du spectre DRX [XU94]. Également, le fait que les solides soient mal cristallisés ne facilite pas l'exploitation de l'analyse. D'après l'analyse thermogravimétrique, la présence d'hopéite est détectée seulement pour des concentrations initiales en zinc élevées [CHE97b ; LEE05 ; STO09].

Le mécanisme de complexation de surface (§A.III.3.b) proposé par de nombreux auteurs dans la littérature [XU94 ; MAV02 ; COR07] peut impliquer la libération de protons en solution. Le zoom sur l'évolution du pH au cours des 5 premières minutes de réaction, présenté sur la **Figure 66**, nous permet d'observer une chute initiale de la valeur du pH. Celui-ci remonte ensuite très rapidement dû au pouvoir tampon de Ca-HA.

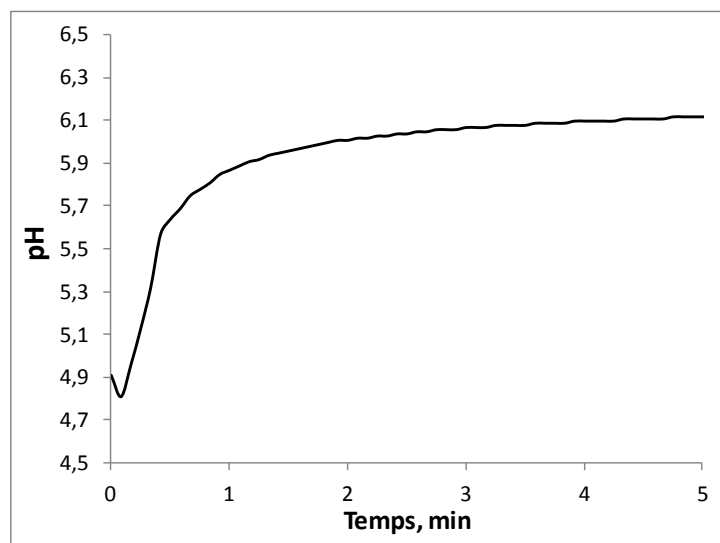
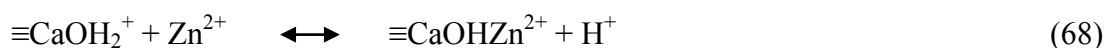


Figure 66 : Evolution du pH au cours des 5 premières minutes de l'étude cinétique pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm avec Ca-HA-P.

Le mécanisme de complexation illustré par les équations 67 et 68 est donc compatible avec la production de protons en solution, tout comme la réaction de précipitation (Eq. 65 et 66). Toutefois, cette dernière nécessite le passage par une étape de dissolution de Ca-HA (Eq. 15). Elle n'est donc pas cinétiquement favorable pour expliquer la chute initiale du pH. De plus, le mécanisme global de dissolution-précipitation n'est pas strictement générateur de protons en solution puisque la réaction de dissolution (Eq. 15) induit une consommation inversement équivalente à la production de protons due à la réaction précipitation (Eq. 65). Le mécanisme de complexation de surface apparaît être le mécanisme principal d'initiation à la sorption.



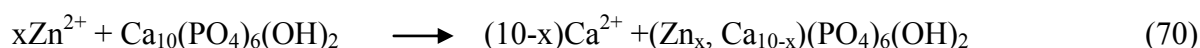
D'après Wu et al. [WU91], pour un pH compris entre 4,9 et 6, les groupements de surface majoritaires sont $\equiv\text{POH}$, $\equiv\text{CaOH}_2^+$, $\equiv\text{PO}^-$. Il peut donc exister également d'autres

C. Résultats et discussions

formes qui ne génèrent de libération de protons par réaction de complexation de surface (Eq. 69).



En ce qui concerne le mécanisme d'échange ionique, décrit au paragraphe A.III.3.a, celui peut être schématisé par l'équation 70 :



Ce mécanisme n'implique pas de libération de protons en solution contrairement à celui de complexation de surface. Il ne peut donc pas expliquer la chute initiale du pH. Sur la **Figure 50**, nous avons pu constater que la quantité en moles de calcium relarguée était toujours supérieure à celle de zinc sorbée. Cela ne correspond donc pas à un échange équimolaire proprement dit. Pour l'expliquer, nous pouvons mettre en avant le fait que la Ca-HA n'est pas mise à l'équilibre de dissolution avant la mise en contact avec la solution de zinc [XU94]. En effet, celle-ci est susceptible de relarguer en solution des quantités de calcium comme illustré sur la **Figure 67**. Cette dernière montre l'évolution de la quantité de Ca, P et K relarguée en solution au cours d'un essai à blanc dans l'eau déminéralisée. La quantité de calcium relarguée est de 3,5 ppm au bout de 24 h d'agitation, soit 0,087 mmol. Cette valeur ne permet pas d'expliquer l'écart entre la quantité de calcium relarguée et de zinc sorbée (**Figure 50**). Néanmoins, au cours de la sorption, l'acidité de la solution de nitrate de zinc peut favoriser une dissolution partielle du CaCO_3 résiduel plus importante. En effet, le CaCO_3 présente une solubilité plus importante que les phosphates de calcium apatitiques (**Tableau 7**).

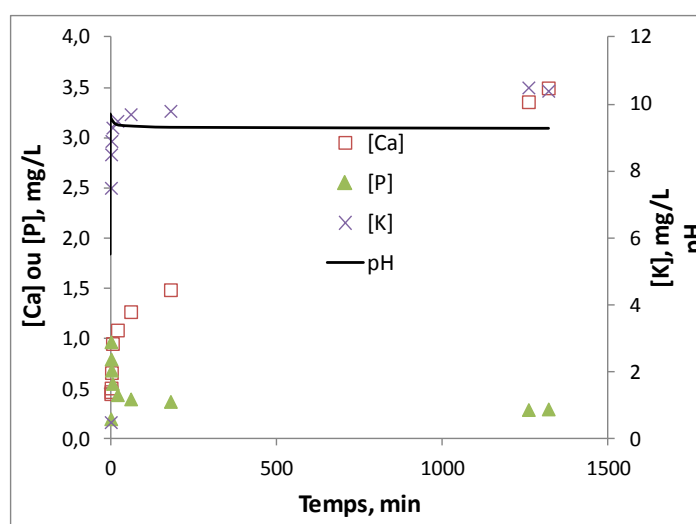


Figure 67 : Evolution de la concentration de Ca, P et K en solution au cours de la mise à l'équilibre de dissolution de la Ca-HA-P pendant 24 h – $[\text{Ca-HA-P}] = 8 \text{ g/L}$.

La **Figure 68** montre la quantité de calcium relarguée en fonction de la quantité de zinc sorbée après les 5 premières minutes de sorption. De manière moins accentuée, celle-ci met également en exergue le fait que la quantité de calcium relarguée est globalement supérieure à celle de zinc sorbée. Toutefois, le fait que les quantités de matière échangées soient assez proches suggère que ce mécanisme d'échange molaire est opérant dans la fixation

C. Résultats et discussions

globale du zinc sur la Ca-HA. En effet, la présence de CaCO_3 dans la matrice sorbante qui est susceptible de relargué des quantités non négligeables de calcium en solution, rend la corrélation difficile. Le mécanisme d'échange ionique est généralement considéré comme un mécanisme important dans la fixation du zinc [XU94 ; LEE05 ; PEL04 ; SHE07].

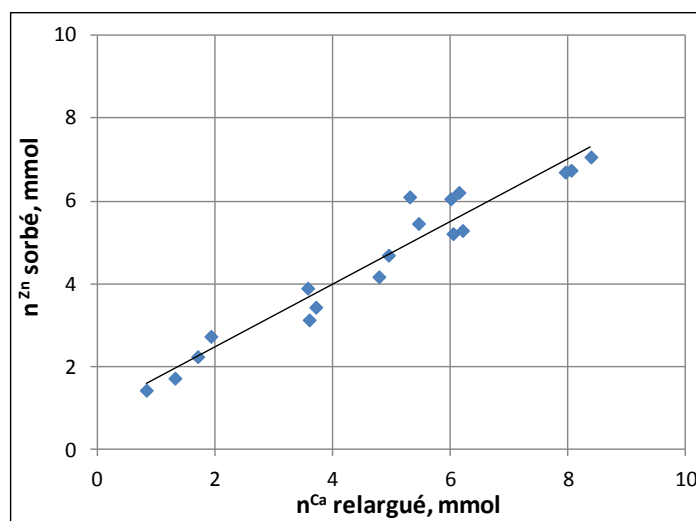
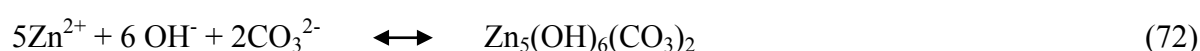
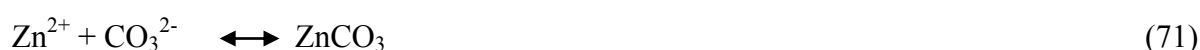


Figure 68: Quantité de zinc sorbée en fonction de la quantité de calcium relargué après 5 minutes de sorption avec Ca-HA-P.

Miyake et al. [MIY90] ont montré que l'utilisation d'apatites carbonatée de type B à des teneurs croissantes en CO_3^{2-} (entre 0 et 16 % massique), augmentait les capacités d'échange ionique avec des métaux divalents comme le Pb, Zn et Cd. La caractérisation de notre matrice Ca-HA par ATG notamment (§C.I.1.a.ii), nous a permis de mettre en évidence la présence de groupements carbonates dans la structure apatitique, caractéristique d'apatite de type B. On a également vu que la présence de groupements carbonates dans la structure apatitique (à la place de PO_4^{3-}) pouvait diminuer la solubilité des Ca-HA et favoriser la présence de lacunes dans la structure apatitique (§A.I.2.c). On peut faire l'hypothèse d'une dissolution préférentielle de ces groupements carbonates libérant ainsi des sites de sorption et/ou facilitant les voies de diffusion intraparticulaires, au bénéfice de la fixation de zinc. En effet, on peut constater sur le thermogramme de la matrice dopée au zinc (**Figure 63**, §I.2.c.ii), la disparition du pic de décarbonatation au delà de 800°C . Le relargage de ces carbonates associé à ceux issus de la dissolution partielle de la calcite CaCO_3 , toujours présente dans la matrice Ca-HA de base, pourrait favoriser la formation de smithsonite ZnCO_3 (Eq. 71) et d'hydrozincite $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ (Eq. 72). Les particules de CaCO_3 qui sont aussi des particules très fines donc très réactives peuvent être impliquées dans les mécanismes de fixation globales du zinc par notre matrice Ca-HA [ZAC91]. Toutefois le pH de la solution au cours de la sorption (toujours inférieur à 7) ne favorise pas la formation de ces espèces carbonatées [HLA05]. Le contact reste également limité puisque le CaCO_3 restant se trouve préférentiellement au cœur des particules de Ca-HA, recouvert par des couches de phosphate de calcium néoformées beaucoup plus insolubles (§C.I.2.d.i).



f) Conclusions

La sorption du zinc par notre matrice Ca-HA sous forme de poudre (Ca-HA-P) révèle des cinétiques de sorption initialement rapides. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre offre une bonne prédiction des points expérimentaux avec une constante de vitesse k_2 égale à $6,2 \cdot 10^{-4}$ g/mg.min. Les capacités de fixation à l'équilibre de 24 h sont élevées, de l'ordre de 110-140 mg^{Zn}/g^{Ca-HA}. Les principaux mécanismes de fixation mis en jeu sont la complexation de surface, qui constitue l'étape initiale de la sorption suivie d'un mécanisme de maturation à la surface des cristallites qui tend vers un échange ionique Ca/Zn. L'apport successif des ions Zn^{2+} à la surface de Ca-HA peut engendrer la dissolution localisée de l'hydroxyapatite phosphocalcique (Ca^{2+} , PO_4^{3-} , OH^-) due à une redistribution superficielle du grain sur lui même. La force motrice doit être la différence de solubilité entre l'hydroxyapatite phosphocalcique et la nouvelle phase dopée au zinc. De même la dissolution initiale de phosphate en solution favorise la formation minoritaire de précipité hétérogène du type hopéite ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$). Le mécanisme limitant au processus de sorption apparaît être la diffusion intraparticulaire. La caractérisation des poudres dopées en zinc a confirmé des mécanismes de sorption principalement en surface des particules. La précipitation en surface de phosphates moins solubles peut limiter les mécanismes de diffusion.

2) *Gel phosphocalcique*

Comme exposé dans la partie bibliographique, les phosphates de calcium apatitiques sont utilisés dans des applications diverses et variées. Les études portant sur l'application dans le domaine environnemental se sont appuyées sur la forme particulaire sèche. L'utilisation des phosphates de calcium sous forme de suspensions stables ou de gels est principalement envisagée pour une application en tant que biomatériau [FAT08 ; BOU00]. L'utilisation d'un gel pour une application dans le domaine environnemental apporte de nombreux avantages comme nous l'avons vu au paragraphe B.I.2. La facilité de mise en œuvre en termes de coût de procédé, de transport ou d'utilisations (dispersion, pulvérisation) est d'un intérêt notable.

Ces travaux faisant suite à ceux de Mouna CHKIR [CHK11], le choix des conditions opératoires pour la synthèse du gel Ca-HA s'est fait à partir de celles précédemment établies [CHK11]. Le choix a été effectué afin d'obtenir une conversion optimale en réactifs et la formation d'un gel ou suspension stable. Il a notamment été mis en évidence un comportement rhéofluidifiant et thixotropique (effet mémoire) de la suspension Ca-HA synthétisée au laboratoire.

Une caractéristique attendue est l'augmentation de la réactivité du gel par rapport à celle du solide séché due à la formation de fines particules néoformées. On a pu observer quelques différences avec la forme poudre dans la partie caractérisation de Ca-HA et notamment au niveau de l'étape de séchage sur l'agglomération des grains (§C.I.2.b.i). Nous allons nous intéresser ici aux résultats sur l'étude de la réactivité de la forme gel de Ca-HA (Ca-HA-G) sur la sorption de zinc. Comme pour Ca-HA-P, il s'agit ici d'évaluer les capacités épuratoires de polluants métalliques et d'évaluer les mécanismes d'action dans la fixation du zinc. On terminera cette partie par une discussion générale sur les résultats obtenus avec les deux formes de Ca-HA.

a) **Isotherme de fixation**

Pour une quantité brute fixée de gel Ca-HA-G à 10 g/L, la concentration en zinc a été variée de 100 à 2000 mg/L (§B.II.1.a). L'effet du temps de synthèse des gels Ca-HA-G sur la réactivité dans la sorption du zinc a été étudié. La **Figure 69** présente les résultats expérimentaux et l'ajustement des points prédictifs par les modèles de Langmuir et Freundlich (§A.III.2.b). La concentration du zinc fixée par Ca-HA-G (Q , $\text{mg}^{\text{Zn}}/\text{g}^{\text{Ca-HA-G}}$) est calculée par l'équation 63. Il a été considéré ici pour ce calcul, la quantité brute de gel introduit dans le système. Les teneurs en eau des échantillons Ca-HA à 2, 24 et 48 h sont respectivement égales à 72, 70 et 66% (**Tableau 18**), soit des quantités de matière sèches variables.

C. Résultats et discussions

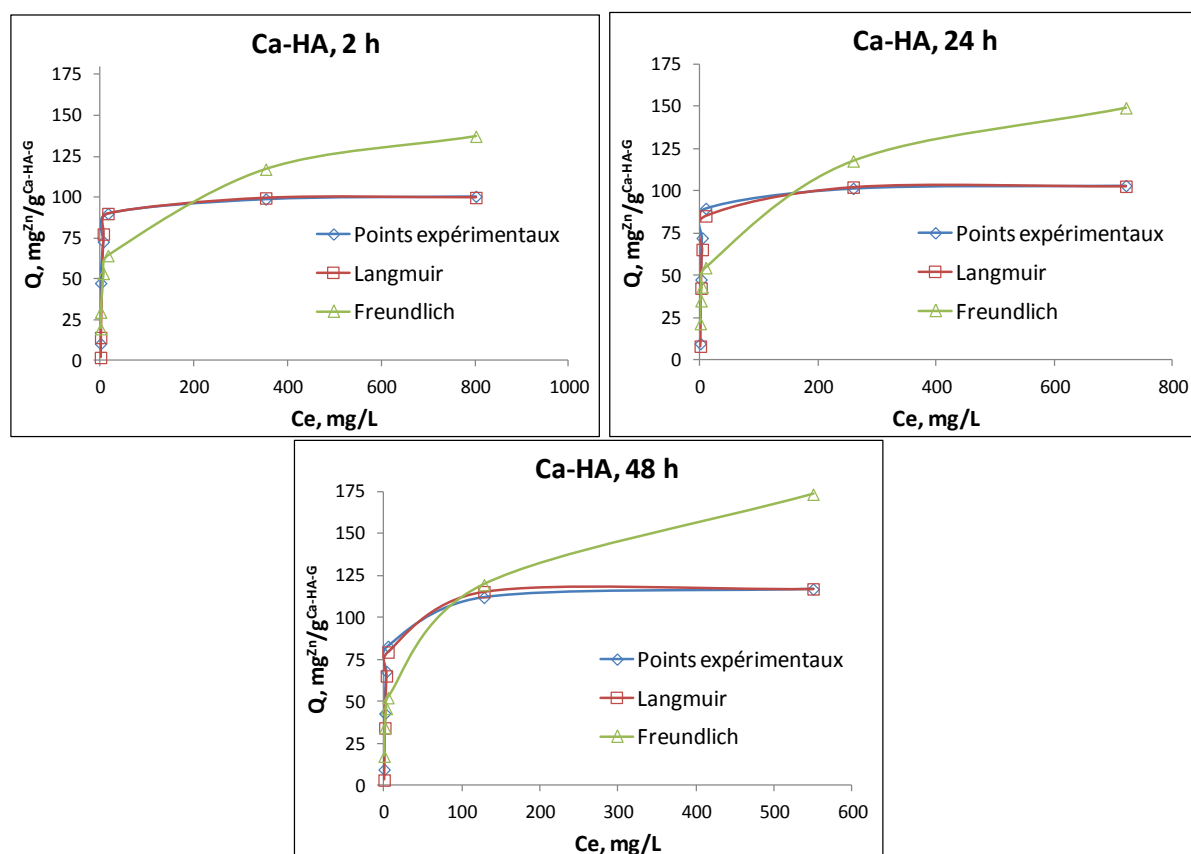


Figure 69 : Isothermes de sorption pour 3 temps de synthèse de Ca-HA-G : 2 h (Ca-HA, 2 h), 24 h (Ca-HA, 24 h) et 48 h (Ca-HA, 48 h) – Ajustement des modèles de Langmuir et Freundlich.

Les isothermes obtenues sont assez similaires. Ceux-ci diffèrent seulement par la valeur de la capacité maximale déterminée à l'équilibre de 24 h (**Tableau 37**). Ces isothermes correspondent aux isothermes de type H (§A.III.2.b). L'équilibre est atteint très rapidement pour des faibles concentrations de zinc en solution. Il existe une grande affinité du zinc pour Ca-HA-G. L'ajustement des modèles de Freundlich et Langmuir avec nos points expérimentaux montre que seul ce dernier offre une bonne prédiction de la valeur à saturation. Ceci signifie que l'hypothèse de recouvrement exponentiel des sites de sorption n'est pas en accord avec l'expérience dans le domaine de concentration étudié. Les coefficients de corrélation du modèle de Langmuir, reportés dans le **Tableau 37**, sont excellents dans tous les cas. Les valeurs de R_L sont très faibles, signifiant une sorption irréversible (§A.III.2.b).

Tableau 37 : Paramètres des modèles d'isotherme de sorption pour Ca-HA-G.

Produits	Isotherme de Freundlich			Isotherme de Langmuir			
	n	k_F , L/g	r^2	Q_e , mg/g	k_L , L/mg	r^2	R_L
Ca-HA-G, 2 h	0,19	38	0,75	100	0,568	1,00	0,001
Ca-HA-G, 24 h	0,23	33	0,66	103	0,513	1,00	0,001
Ca-HA-G, 48 h	0,26	35	0,79	118	0,417	1,00	0,001

C. Résultats et discussions

Les capacités maximales de sorption estimées par le modèle de Langmuir pour les trois temps de maturation de Ca-HA-G montrent que la réactivité dans la sorption du zinc augmente avec l'augmentation du temps de synthèse. Les capacités pour les gels à 2, 24 et 48 h sont respectivement égales à 100, 103 et 118 $\text{mg}^{\text{Zn}}/\text{g}^{\text{Ca-HA-G}}$ (équivalent matière brute). A l'instar de la forme poudre, les capacités déterminées sont globalement très élevées (§C.II.2.a).

b) Cinétique des interactions chimiques

i. Cinétique de sorption du zinc

L'étude cinétique a été réalisée avec les concentrations initiales en zinc suivantes : 50, 100, 500 et 1500 ppm. La dose de Ca-HA-G a été fixée à 10 g/L. La **Figure 70** présente l'évolution de la concentration en zinc dans la solution pour des temps compris entre 0 et 24 h.

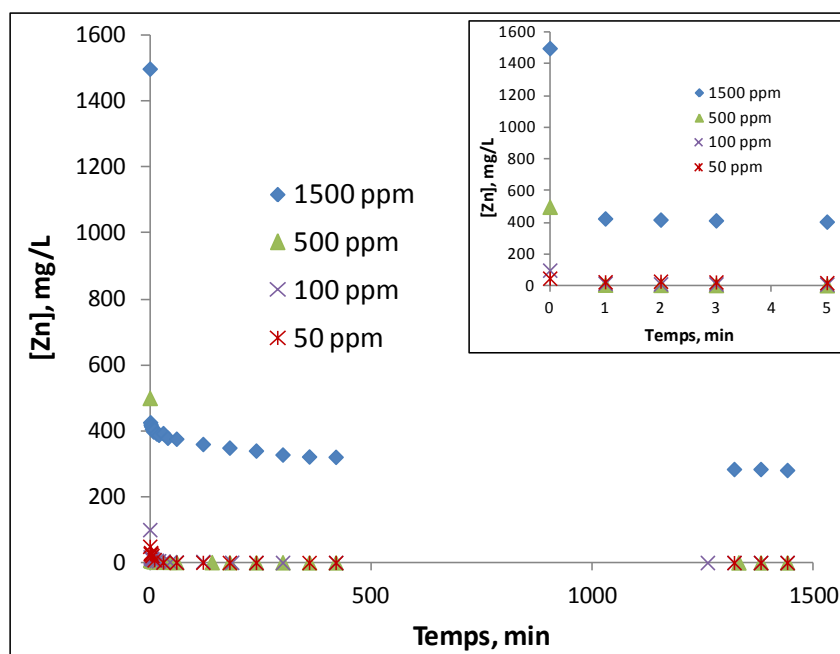


Figure 70 : Cinétique de sorption des ions Zn^{2+} pour différentes concentrations initiales par Ca-HA-G et zoom sur les 5 premières minutes.

La cinétique de disparition du zinc apparaît très rapide au cours de la première minute de réaction, comme on pouvait s'y attendre à partir de l'allure des isothermes de sorption. En effet, ces dernières ont montré une haute affinité de Ca-HA-G avec le zinc en solution. L'évolution est ensuite fortement ralentit.

C. Résultats et discussions

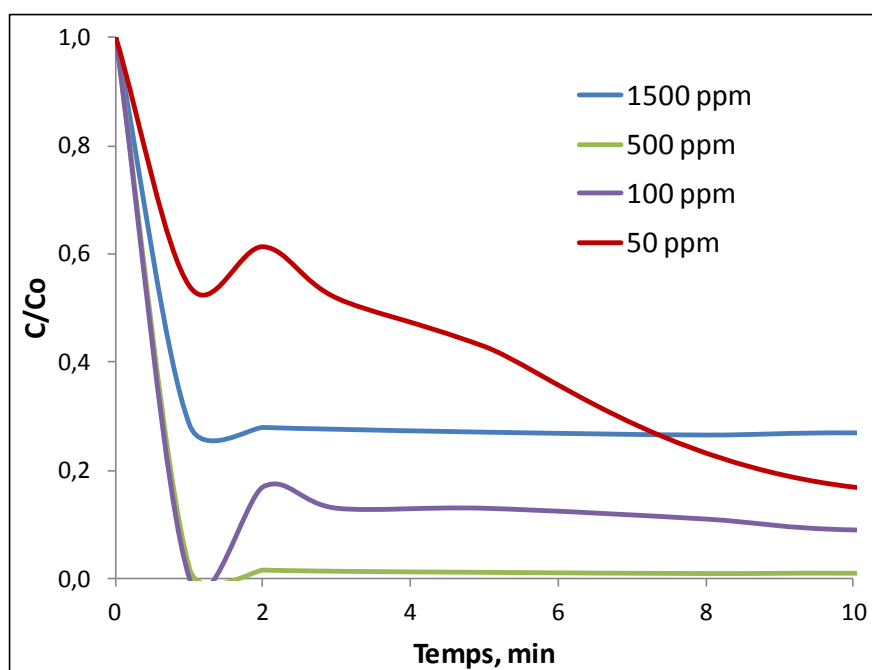


Figure 71 : Evolution du rapport adimensionnel C/C_0 au cours des 10 premières minutes de sorption avec Ca-HA-G.

La **Figure 71** présente l'évolution du rapport adimensionnel de la concentration en zinc sur la concentration initiale en zinc (C/C_0) durant les 10 premières minutes de sorption avec la Ca-HA-G. Comme pour la sorption avec Ca-HA-P, la pente de la droite initiale diminue entre 0 et 1 minute avec l'augmentation de la concentration initiale en zinc, sauf pour la concentration initiale la plus faible à 50 ppm. En plus des phénomènes de transport impliqués dans la réaction globale de fixation du zinc, les premiers instants sont le siège d'une autre réaction. Ce phénomène tend alors à une augmentation de la concentration en zinc en solution à deux minutes de réaction avant de diminuer de nouveau plus ou moins lentement. Compte tenu de la présence de phosphates labiles dans le gel, le phénomène qui contrôle en partie le début de la sorption a été identifié comme étant la réaction de co-précipitation avec le zinc.

Pour $C_0 = 1500$ ppm, le taux de sorption atteint 72 % au bout de 1 minute de réaction, pour tendre lentement mais continuellement jusqu'à 81 % de sorption à 24 h de réaction. La valeur calculée de la capacité de sorption à l'équilibre apparent est de $123 \text{ mg}^{\text{Zn}}/\text{g}^{\text{Ca-HA}}$ (équivalent matière brute). Celle-ci est très proche de la valeur obtenue par le tracé des isothermes (**Tableau 37**). La concentration restante de zinc en solution est de l'ordre de 300 ppm.

Pour $C_0 = 500$ ppm, le taux de sorption atteint 98 puis 99 % à 1 et 2 minutes de réaction. La concentration de zinc résiduelle à 24 h de réaction est de 0,4 ppm. Cette dernière est inférieure à celle obtenue avec la poudre Ca-HA-P (2,2 ppm de zinc).

Pour $C_0 = 100$ ppm, le taux de sorption atteint 83, 91 puis 99 % à 1, 8 et 60 minutes de réaction. La concentration résiduelle en zinc est nulle à partir de 7 h de réaction.

C. Résultats et discussions

Pour $Co = 50$ ppm, le taux de sorption atteint 46, 83, 99 % à 1, 10 et 60 minutes de réaction. La concentration résiduelle en zinc est nulle à partir de 7 h de réaction. On peut constater ici que la fixation initiale est plus lente. La concentration en zinc mis en jeu étant plus faible, la probabilité de rencontre des différentes espèces en solution est diminuée par effet de dilution.

ii. Cinétique des échanges ioniques

Le suivi de l'évolution de la concentration des différentes espèces en solution ainsi que celle du pH au cours d'une expérience menée avec une concentration initiale en zinc de 1500 ppm est présentée sur la **Figure 72**.

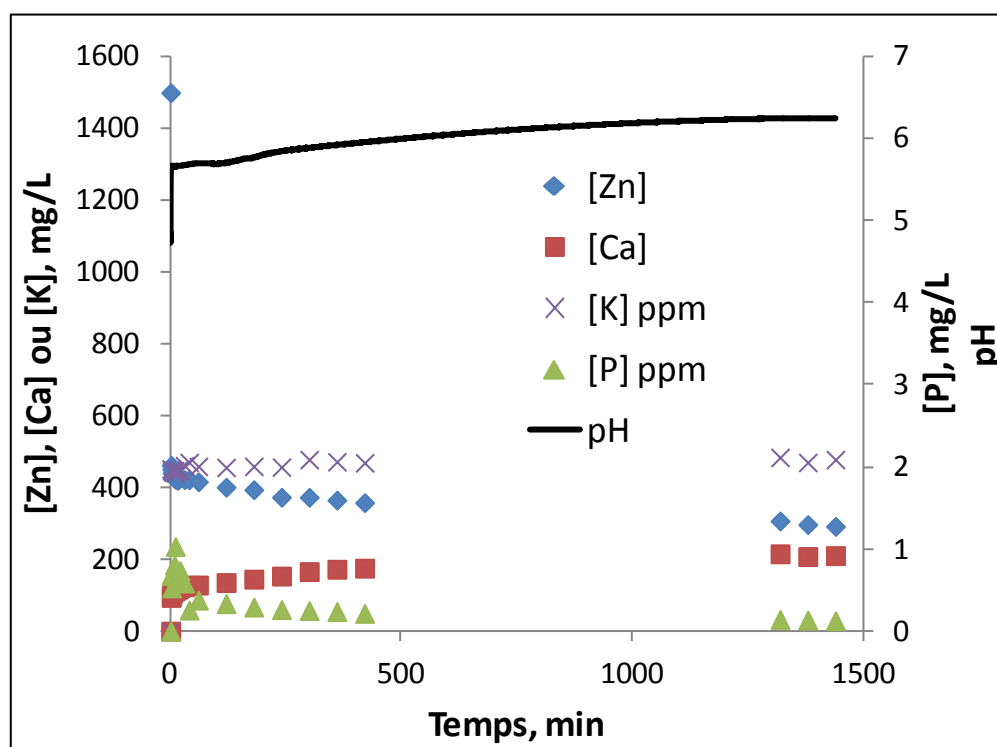


Figure 72 : Evolution de la concentration en Zn, Ca, P et K en solution et du pH, au cours de l'étude cinétique avec Ca-HA-G pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm.

A l'instar du comportement de la Ca-HA-P, la cinétique de relargage du calcium suit la même tendance que la cinétique de disparition du zinc en phase liquide. La concentration de calcium relargué à 1 minute de réaction est égale à 94 ppm pour tendre vers une valeur de 211 ppm à 24 h.

Pour le potassium, le relargage initial est de 452 ppm à 1 minute pour tendre vers une valeur de 478 ppm à 24 h de réaction. Le potassium provient de la phase liquide du gel. Celui-ci n'a pas réagi au cours de la synthèse du gel tout comme une partie du phosphore puisque l'on a obtenu environ 70% de conversion pour ce dernier (**Tableau 13**). Cet aspect sera développé dans la partie discussion (§C.II.2.e). Néanmoins, le potassium ne semble pas

C. Résultats et discussions

directement participer à la réaction de fixation du zinc, à l'inverse du phosphore puisque sa concentration à une minute de réaction est déjà inférieure à 1 ppm.

Le pH de la solution de nitrate de zinc est initialement acide de l'ordre de 4,8, puis il augmente très rapidement pour tendre vers une valeur de 6,2 à 24 h de réaction (**Figure 72**). Comme pour la Ca-HA-P, l'augmentation du pH est due au pouvoir tampon des phosphates apatitiques et au carbonate de calcium présent dans la fraction solide du gel Ca-HA-G.

La **Figure 73** présente l'évolution de la concentration molaire en zinc fixé sur la Ca-HA et en calcium relargué en solution par la Ca-HA. A l'opposé de Ca-HA-P, on peut constater que la concentration molaire en zinc est largement supérieure à celle du calcium sur l'ensemble de la cinétique et en particulier au début de la réaction. Cette différence de comportement avec la poudre Ca-HA-P sera discuté au paragraphe C.II.2.e.

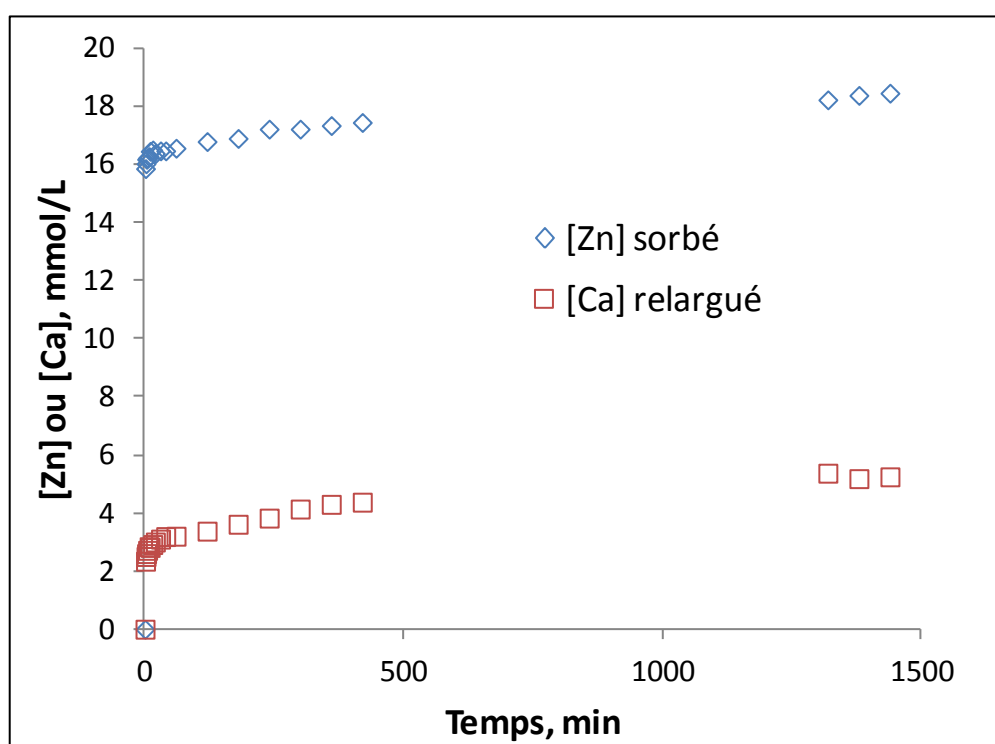


Figure 73 : Evolution de la concentration molaire en zinc sorbé et en calcium relargué au cours de l'étude cinétique avec Ca-HA-G pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm (soit 22,9 mmol/L).

iii. Modèles cinétiques

Les mêmes modèles cinétiques empiriques que pour la Ca-HA-P ont été utilisés pour la cinétique de sorption de zinc avec la Ca-HA-G. Les résultats expérimentaux de l'expérience de sorption pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm ont été confrontés aux modèles du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et au modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris.

C. Résultats et discussions

La **Figure 74** présente la linéarisation des modèles du pseudo-premier ordre (b) et du pseudo-second ordre (a) avec nos points expérimentaux pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm.

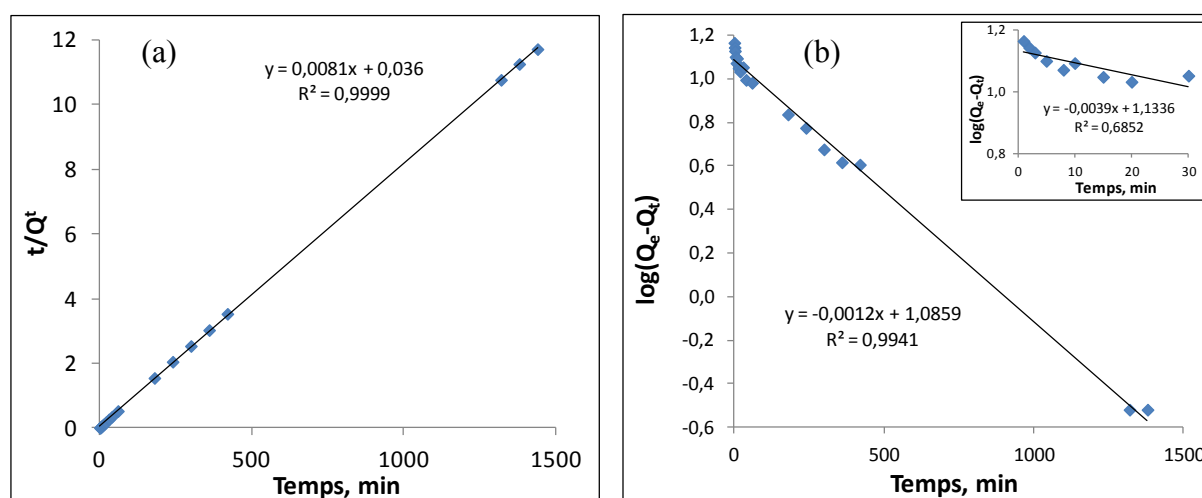


Figure 74 : Linéarisation des points expérimentaux obtenus avec Ca-HA-G pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm – (a) modèle du pseudo-second ordre (b) modèle du pseudo-premier ordre.

La bonne adéquation des points expérimentaux avec le modèle du pseudo-second ordre (**Figure 74 (a)**) confirme qu'un mécanisme de chimisorption est impliqué dans la fixation du zinc par la Ca-HA-G. Les deux modèles présentent des coefficients de corrélation très bons ($R^2 > 0,99$), mais seul le modèle du pseudo-second ordre offre une bonne prédiction à l'équilibre de 24 h (**Tableau 38**). On peut constater sur la **Figure 74 (b)** que le modèle du pseudo-premier ordre n'offre pas une bonne correspondance avec les points expérimentaux au cours des 30 premières minutes de réaction.

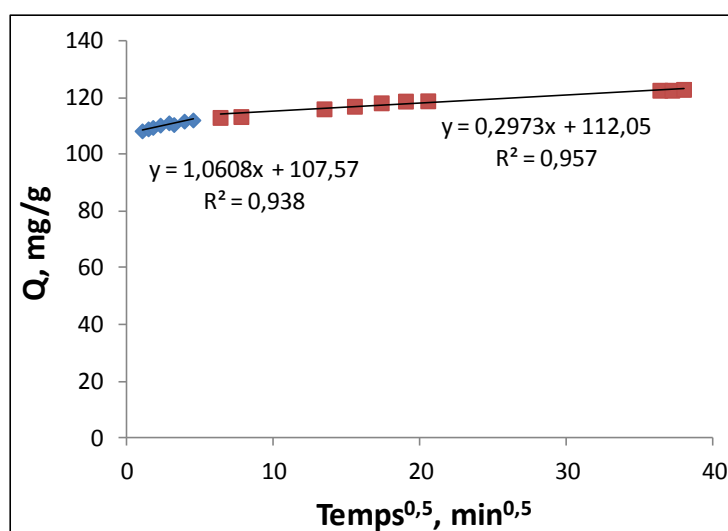


Figure 75 : Courbes de Morris et Webber pour la sorption de zinc à une concentration initiale de 1500 ppm avec Ca-HA-G.

La **Figure 75** présente la confrontation des résultats expérimentaux avec le modèle de Weber et Morris. La multilinéarité observée pour la Ca-HA-P est ici moins flagrante avec

C. Résultats et discussions

l'utilisation de la Ca-HA-G. La première droite (en bleu, **Figure 75**) signifie que la diffusion externe peut être un mécanisme limitant. La deuxième droite (en rouge, **Figure 75**) montre la résistance due à la diffusion intraparticulaire. Celle-ci tend à se stabiliser, signifiant que la réaction est devenue très lente ou très avancée (proche de la saturation). En effet, la constante de vitesse k_2 déterminée avec le modèle du pseudo-second ordre ($1,8.10^{-3}$ g/mg.min) est très supérieure à celle obtenue pour Ca-HA-P ($6,2.10^{-4}$ g/mg.min). Les coefficients et constantes obtenues avec le modèle du pseudo-second ordre sont présentés dans le **Tableau 38**.

Tableau 38 : Constantes et coefficients de corrélation du modèle du pseudo-second ordre pour Ca-HA-G.

Pseudo second ordre		
Qe (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	r^2
123	$1,8.10^{-3}$	1,00

La confrontation des données expérimentales avec des modèles empiriques nous a permis de confirmer qu'un mécanisme de chimisorption est impliqué dans la fixation globale du zinc par la Ca-HA-G. Le mécanisme limitant à la sorption est plus difficile à distinguer.

c) Désorption

Les tests de désorption de la matrice Ca-HA-G-Zn dopée au zinc résultant de l'expérience de sorption pour une concentration initiale de 1500 ppm ont été effectués. Pour une masse constante de Ca-HA-G-Zn, des solutions de nitrate de calcium de concentrations initiales comprises entre 0,01 et 0,9 M ont été utilisées. La matrice sorbante obtenue après sorption a été filtrée, lavée et séchée à l'étuve à 105°C. Les essais de désorption ont été effectués durant 24 h de contact solide/liquide.

Tableau 39 : Résultats des essais de désorption avec Ca-HA-G-Zn.

[Ca] _{initial} , M	pH _{initial}	pH _{final}	$Q_{des, Zn}^{Ca-HA}$ mg _{Zn} /g _{Ca-HA}	% Dés.
0,893	5,8	5,2	14	5
0,457	5,9	5,6	12	4
0,102	5,9	6,0	4	1
0,052	5,9	6,1	6	2
0,011	6,1	6,4	2	1

Les différents paramètres suivis, mesurés et calculés à l'issue des expériences de désorption sont répertoriés dans le **Tableau 39**. Le pH des solutions initiales de nitrate de

C. Résultats et discussions

calcium est acide, compris entre 5,8 et 6,1 suivant la concentration initiale en nitrate de calcium. Pour les concentrations initiales en calcium les plus élevées c'est à dire 0,9 et 0,5 M, le pH diminue respectivement de 5,8 à 5,2 et de 5,9 à 5,6. Cette diminution est susceptible d'engendrer une dissolution partielle de la matrice et du zinc. Pour les plus faibles concentrations initiales en calcium entre 0,05 et 0,1 M, le pH augmente respectivement de 6,1 à 6,4 et de 5,9 à 6, dû au pouvoir tampon de Ca-HA-G-Zn.

La **Figure 76** présente l'évolution du relargage en zinc en fonction de la concentration en calcium après 24 heures de contact. De manière analogue à la Ca-HA-P-Zn, la quantité de zinc désorbée augmente exponentiellement avec l'augmentation de la concentration en calcium en solution pour tendre vers une valeur de 14 mg de zinc désorbée par g de Ca-HA-G-Zn. Les pourcentages de désorption en zinc varient entre 5 et 1% massique par rapport au contenu total en zinc.

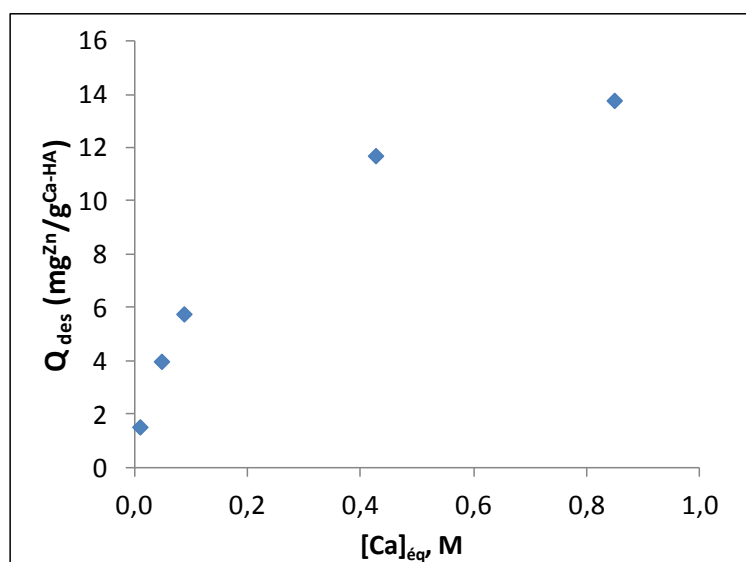


Figure 76 : Evolution de la quantité de zinc désorbée en fonction de la concentration en calcium à l'équilibre de 24 h pour la matrice Ca-HA-G-Zn.

d) Caractérisation des poudres dopées

Les résultats expérimentaux ont été corrélés aux caractérisations physico-chimiques, thermiques et structurales de la poudre résultante après sorption du zinc. Dans cette partie la dénomination Ca-HA-G-Zn correspond à la poudre issue des expériences de sorption pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm avec le gel Ca-HA-G.

i. Caractérisations chimiques et structurales

DRX

La **Figure 77** présente les diffractogrammes de la poudre Ca-HA-P et de la poudre Ca-HA-G-Zn après la réaction de sorption de zinc pour une concentration initiale de 1500 ppm. La phase cristalline principale détectée est l'hopéite $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, un phosphate de zinc hydraté (réf JCPDS Standard N°00-030-1491). Elle s'est formée au début de la sorption par

C. Résultats et discussions

réaction entre les phosphates labiles contenus dans le gel Ca-HA et le zinc présent en solution (Eq. 18). La phase cristalline calcite est toujours présente après sorption du zinc (réf JCPDS Standard N°01-072-1937) tandis que le pic principal d'une apatite carbonatée (réf JCPDS Standard N°00-019-0272) et/ou stœchiométrique (réf JCPDS Standard N°00-001-1008) est plus difficilement identifiable. Le phosphate dicalcique dihydrate (DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est également détecté (réf JCPDS Standard N°01-072-0713). Il a pu se former par réaction entre les phosphates labiles et le calcium relargué au cours de la sorption.

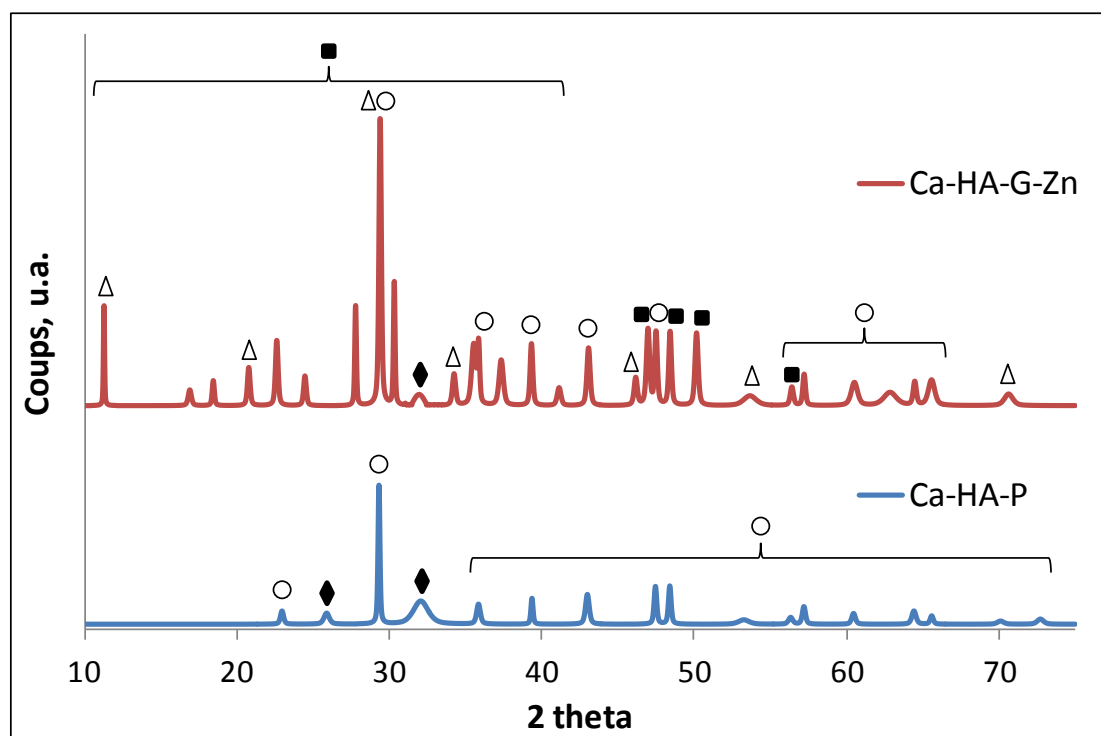


Figure 77 : Diffractogrammes des échantillons phosphocalciques avant (Ca-HA-P) et après sorption de zinc (Ca-HA-G-Zn), séchés à 105°C. $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (■), CaCO_3 (○), Ca-HA (◆), DCPD (Δ).

Les diffractogrammes de ces mêmes poudres calcinées à 1000°C sont présentés sur la **Figure 78**. La poudre dopée au zinc Ca-HA-G-Zn a été calcinée à 1000°C durant 2 h [BAI03] contrairement à la poudre Ca-HA-P qui a subi une isotherme de 15 h [AFN08]. La présence d'apatite stœchiométrique est observée sur les deux échantillons (réf JCPDS Standard N°01-073-0294). Pour l'échantillon Ca-HA-G-Zn, la présence d'oxyde de zinc ZnO est révélée (réf JCPDS Standard N°01-080-0074). Le zinc présent dans l'échantillon s'est transformé en oxyde au cours du traitement thermique. Le phosphate lié au zinc via la forme hopéite a réagit thermiquement avec le calcium présent dans l'échantillon pour former l'hydroxyapatite mais également des phases déficitaires en calcium du type TCP $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (réf JCPDS Standard N°00-001-0941) et/ou TCPa $\text{Ca}_9\text{HPO}_4(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$ (réf JCPDS Standard N°00-046-0905). La phase cristalline caractéristique de la chaux vive (CaO) est également détectée dans les deux échantillons et provient de la décarbonatation du CaCO_3 résiduel (réf JCPDS Standard N°00-037-1497).

C. Résultats et discussions

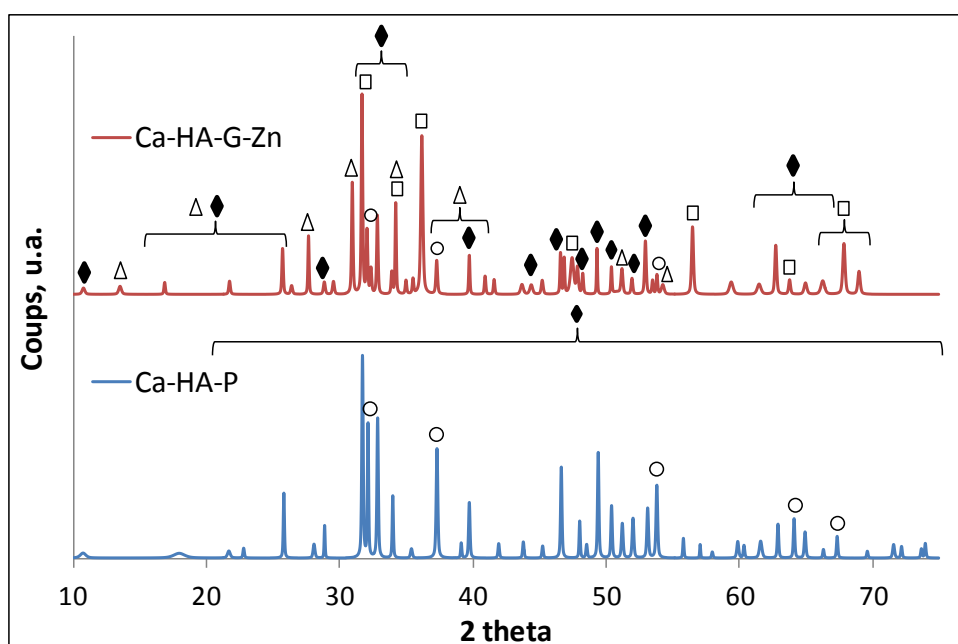


Figure 78 : Diffractogrammes des échantillons phosphocalciques avant (Ca-HA-P) et après sorption de zinc (Ca-HA-G-Zn), calcinés à 1000°C. Ca-HA (◆), ZnO (□), CaO (○), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et/ou $\text{Ca}_9\text{HPO}_4(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$ (Δ).

FTIR

La **Figure 79** présente les spectres infrarouges des poudres Ca-HA-P et Ca-HA-G-Zn séchées à 105°C. Les bandes à 1418 et 870 cm^{-1} sont attribuées aux groupements CO_3^{2-} de la calcite résiduelle. La bande qui s'étale de 2700 à 3600 cm^{-1} est attribuée à l'eau d'hydratation de l'échantillon alors que le pic à 1616 cm^{-1} est caractéristique de l'eau de cristallisation de la phase hopéite $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [SAT89]. En ce qui concerne les bandes de vibrations des groupements phosphates à 1080, 1010, 950, 626 et 570 cm^{-1} , elles peuvent être attribuées à fois à la phase apatitique et à la phase hopéite [SAT89 ; FOW74].

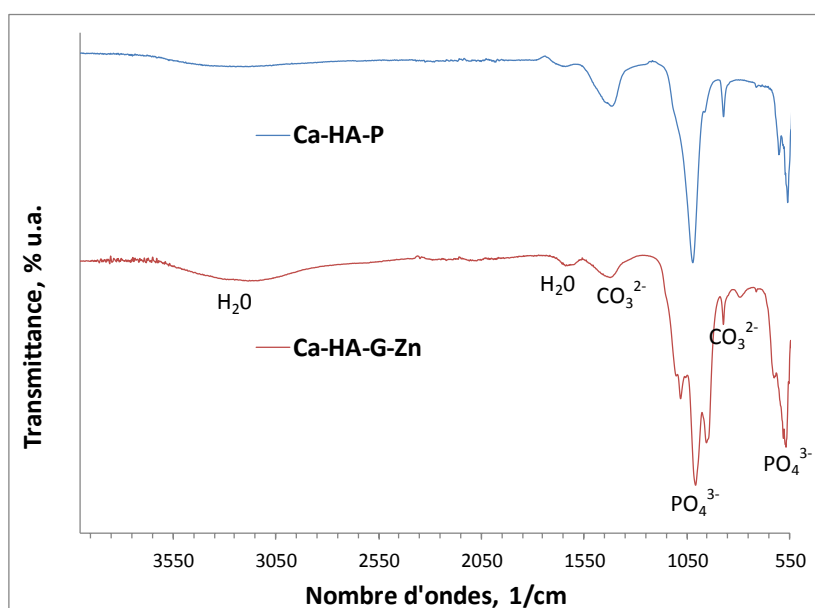


Figure 79 : Spectres infrarouges des échantillons Ca-HA-P et Ca-HA-G-Zn séchés à 105°C.

C. Résultats et discussions

Les spectres infrarouges des deux mêmes échantillons calcinés à 1000°C sont présentés sur la **Figure 80**. En ce qui concerne l'échantillon Ca-HA-G-Zn, l'épaule du pic principal à 1170 cm⁻¹ correspond à la vibration caractéristique des groupements HPO₄²⁻. Il correspond au phosphate triclinique apatitique TCPa qui a été détecté par DRX (**Figure 78**). Les groupements de pics situés à 1010, 950 puis à 600 et 550 cm⁻¹ sont attribués aux phosphates apatitiques (PO₄³⁻).

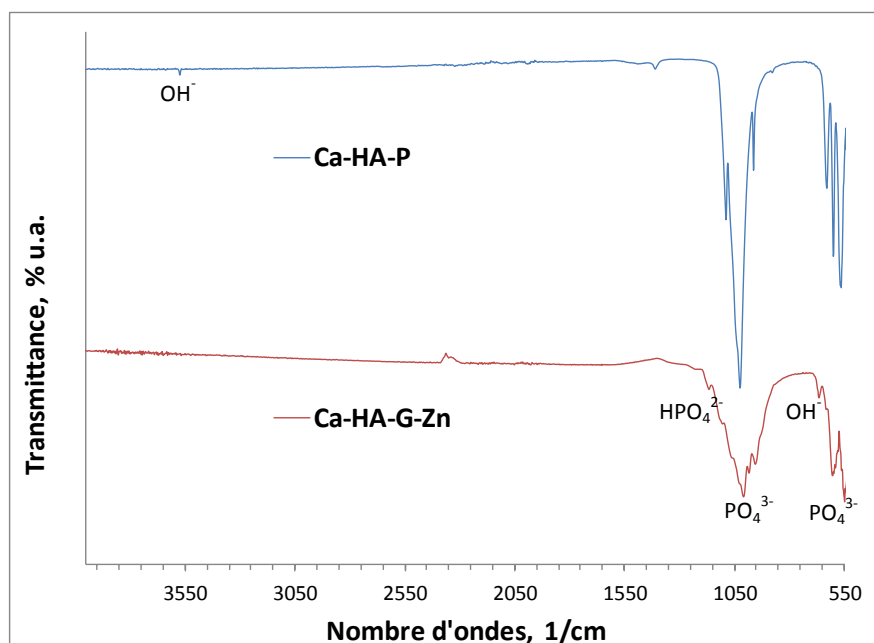


Figure 80 : Spectres infrarouges des échantillons Ca-HA-P et Ca-HA-G-Zn calcinés à 1000°C.

ICP-AES

La composition élémentaire de la matrice Ca-HA-G-Zn obtenue après 24 h de sorption et séchage à 105°C est présentée dans le **Tableau 40**. Seule la composition totale de l'échantillon est déterminée. La forme gel initiale Ca-HA-G contient théoriquement un rapport Ca/P d'environ 1,67 puisque celui-ci n'a pas subi d'étape de purification et de filtration en particulier. Après sorption, le rapport atomique Ca/P diminue à 0,69. Le phosphore a complètement précipité sous forme de phosphates métalliques alors qu'une partie du calcium a été relargué en solution, soit par dissolution soit par échange de surface. Si on considère alors le rapport molaire (Ca+Zn)/P, celui-ci est égal à 1,66, valeur proche d'une structure apatitique. Le mécanisme d'échange de surface apparaît important. La formation d'hopéite Zn₃(PO₄)₂·4H₂O (rapport molaire Zn/P = 1,50) et/ou de brushite (Ca/P = 1) devrait tendre à diminuer le rapport (Ca+Zn)/P, mais la présence de CaCO₃ résiduel la compense.

Tableau 40 : Composition élémentaire de Ca-HA-G-Zn.

	[Ca], mmol/g	[P], mmol/g	[K], mmol/g	[Zn], mmol/g	Ca/P	(Ca+Zn)/P
Total	3,03 ±	4,36 ±	0,04 ±	4,23 ±	0,69 ±	1,66 ±
(100%)	0,01	0,06	0,01	0,02	0,01	0,03

MEB-EDS

Le solide Ca-HA-G-Zn a été observé par MEB et EDS (cartographie). La **Figure 81** présente des clichés MEB de la poudre Ca-HA-G-Zn. Les particules apparaissent assez hétérogènes. On retrouve le même type de morphologie que celle de l'échantillon Ca-HA-P avant sorption, à savoir la présence de grosses ($> 30 \mu\text{m}$) et petites particules ($< 30 \mu\text{m}$) (**Figure 81 (b)**). Les grosses particules sont soit des agglomérats formés de particules primaires, soit des particules sous formes d'aiguillettes. On observe en plus, la présence de cristaux en forme de feuillets (**Figure 81 (c)**). Cette morphologie est caractéristique des cristaux d'hopéite [PAR08]. Cette phase riche en zinc, qui est un atome plus lourd que les autres éléments présents (Ca, P, O) se différencie alors par une brillance accrue.

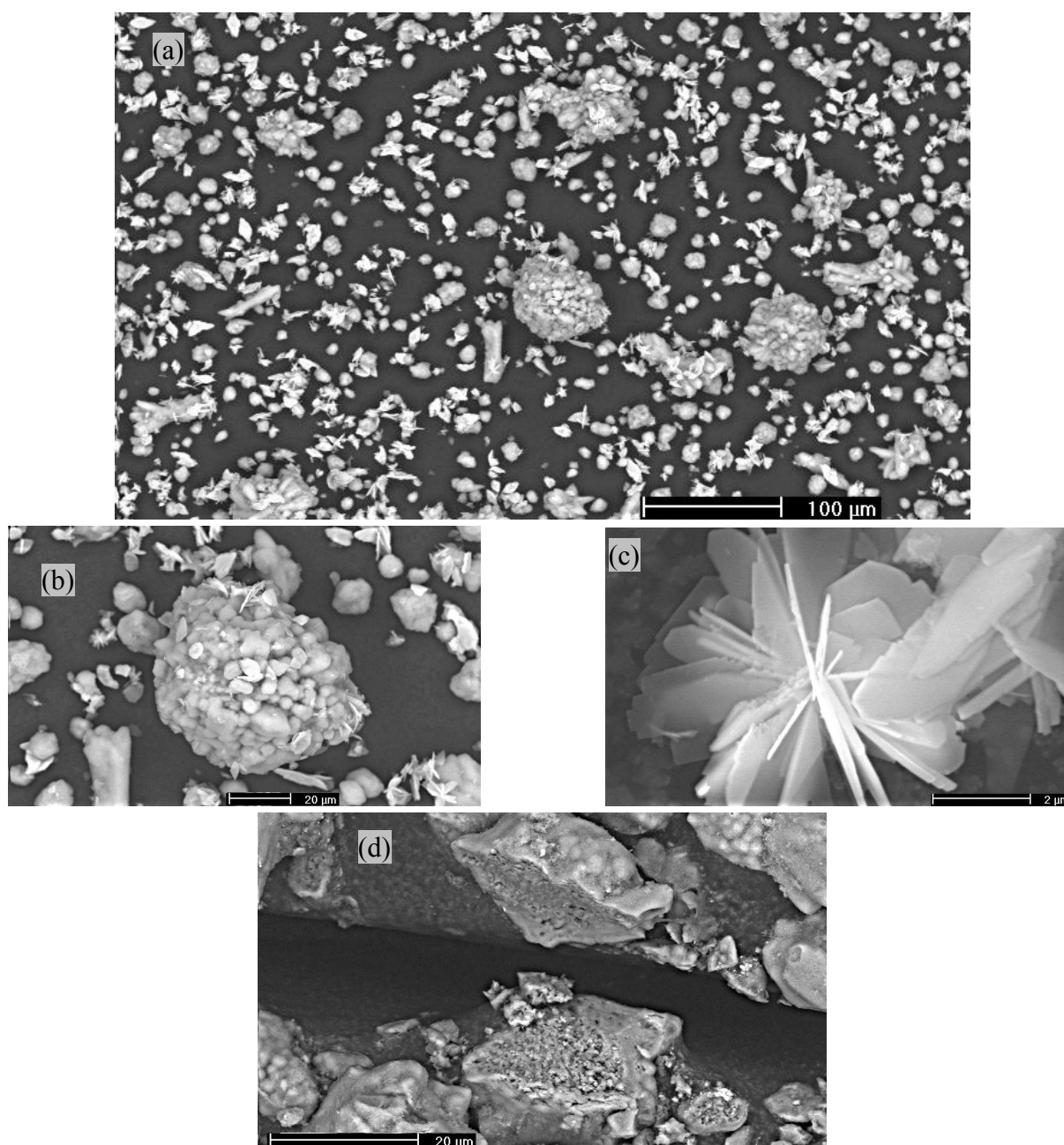


Figure 81 : Photos MEB d'un échantillon de Ca-HA-G-Zn (a) morphologie générale (b) (c) morphologie détaillée (d) coupe au scalpel.

C. Résultats et discussions

La **Figure 81 (d)** présente une particule coupée en deux au scalpel avant l'observation microscopique. On peut observer un film à la surface et une porosité au cœur de la particule. Aussi, une cartographie sur l'échantillon Ca-HA-G-Zn a été réalisée. La **Figure 82** présente le cliché MEB de la zone de l'enrobage analysée.

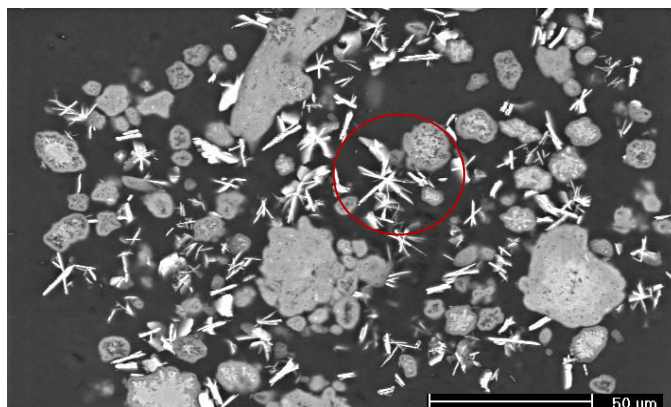


Figure 82 : Clichés MEB de l'enrobage contenant des particules de Ca-HA-G-Zn.

Les résultats de cartographie pour les éléments calcium (a), phosphore (b), oxygène (c) et zinc (d) sont présentés sur la **Figure 83**. On peut distinguer leur répartition chimique et des zones de concentrations préférentielles de ces différents éléments grâce à l'intensité de leurs couleurs respectives.

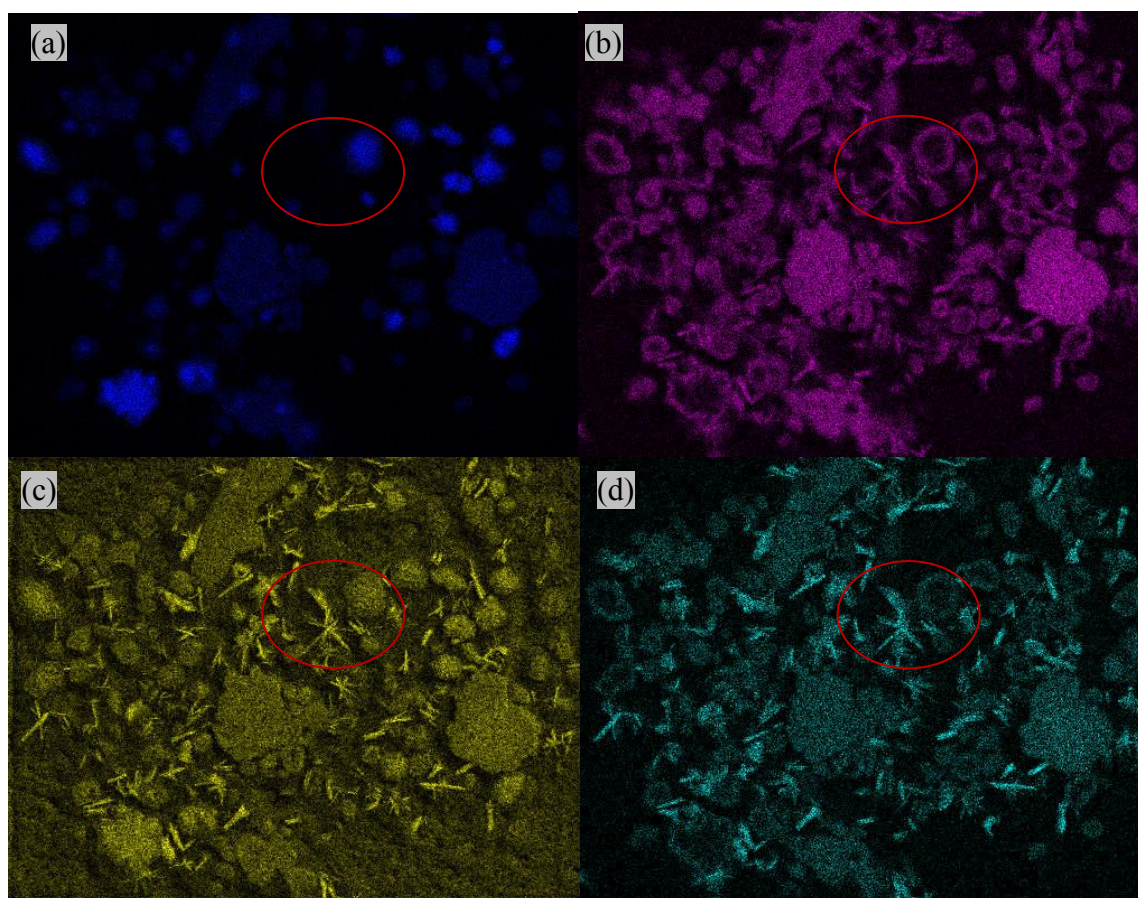


Figure 83 : Cartographie du calcium (a), phosphore (b), oxygène (c) et zinc (d) réalisée par EDS sur l'échantillon Ca-HA-G-Zn.

C. Résultats et discussions

Le calcium présente une concentration préférentielle au cœur des petites particules. À l'inverse, le phosphore et le zinc sont plus concentrés sur les bords des particules. Ces observations permettent de confirmer les mécanismes de réaction de surface et de liaisons zinc-phosphate. Les cristaux d'hopéite en forme de feuillets sont riches en zinc, oxygène et phosphore (cercle rouge, **Figure 83**). Le calcium est absent de ces zones.

ii. Caractérisations thermiques

ATG-DSC

La **Figure 84 (a)** présente les résultats d'analyses thermiques obtenus sur les poudres Ca-HA-G-Zn après sorption à différentes concentrations initiales en zinc comprises entre 50 et 3000 ppm. Toutes ces poudres ont été au préalable filtrées, lavées puis séchées à l'étuve à 105°C avant analyse. La **Figure 84 (b)** présente les courbes thermogravimétriques dérivées (DTG) obtenues à partir des données ATG.

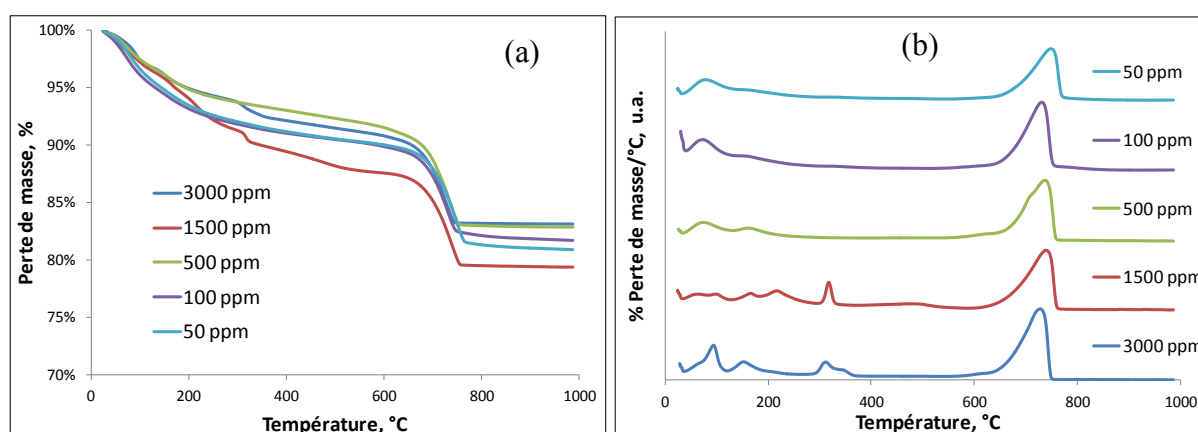
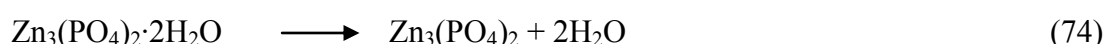
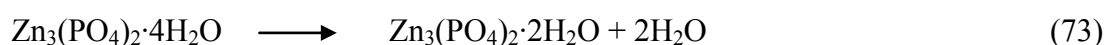


Figure 84 : (a) Courbes thermogravimétriques (TG) et (b) Dérivées des courbes thermogravimétriques (DTG) des solides récupérés après la sorption de zinc avec Ca-HA-G.

Les pertes de masse entre 25 et 600°C peuvent être attribuées à différents départs d'eau comprenant l'évaporation de l'humidité de surface (< 100°C), la déshydratation des phases telles que brushite, hopéite et à l'évaporation de l'eau présente dans le réseau apatitique [ROO77]. La brushite, dont la formation a été confirmée par DRX, se déshydrate entre 130 et 200°C. Sa déshydratation peut conduire à la formation de monéte qui peut à son tour se déshydrater vers 430°C [ELL94]. Par contre, la décomposition thermique de l'hopéite est assez complexe, dépendant de son degré de cristallinité et de ses formes dimorphes (α ou β) [HER04]. Les réactions théoriques de décomposition sont les suivantes :



La déshydratation de cette forme minérale peut s'amorcer aux alentours de 100°C. En général, une première partie de l'eau de cristallisation disparaît entre 120 et 190°C puis une deuxième partie entre 280 et 370°C [HER04].

C. Résultats et discussions

Tous les échantillons présentent une perte de masse entre 600 et 800°C correspondant au dégagement de CO_2 suite à la décarbonatation du CaCO_3 résiduel. La perte de masse varie de 8 à 9,5% suivant les échantillons (**Figure 84 (a)**). Plus la concentration initiale en zinc est élevée, plus la quantité de CaCO_3 dissoute augmente.

Toutes les pertes de masse référencées auparavant sont endothermiques.

iii. Caractérisations physiques

Distribution granulométrique

La **Figure 85** présente l'évolution granulométrique en volume au cours des deux premières heures de sorption pour une concentration initiale de 1500 ppm avec Ca-HA-G. Trois prélèvements caractéristiques de l'évolution du système sont présentés pour des temps de réaction de 2, 10 et 120 minutes. La distribution de tailles est trimodale avec 3 pics centrés respectivement autour de 1, 10 et 80 microns. Au cours de la sorption, les grosses particules tendent à disparaître au profit des plus fines. Ceci peut s'expliquer par la dissolution ou l'érosion des agglomérats de solides qui tend à diminuer la granulométrie. Contrairement à Ca-HA-P, où l'on a observé une croissance des fines particules, la tendance est ici inverse. La précipitation de phosphate de zinc insoluble peut tendre à augmenter la quantité de fines particules dans le système.

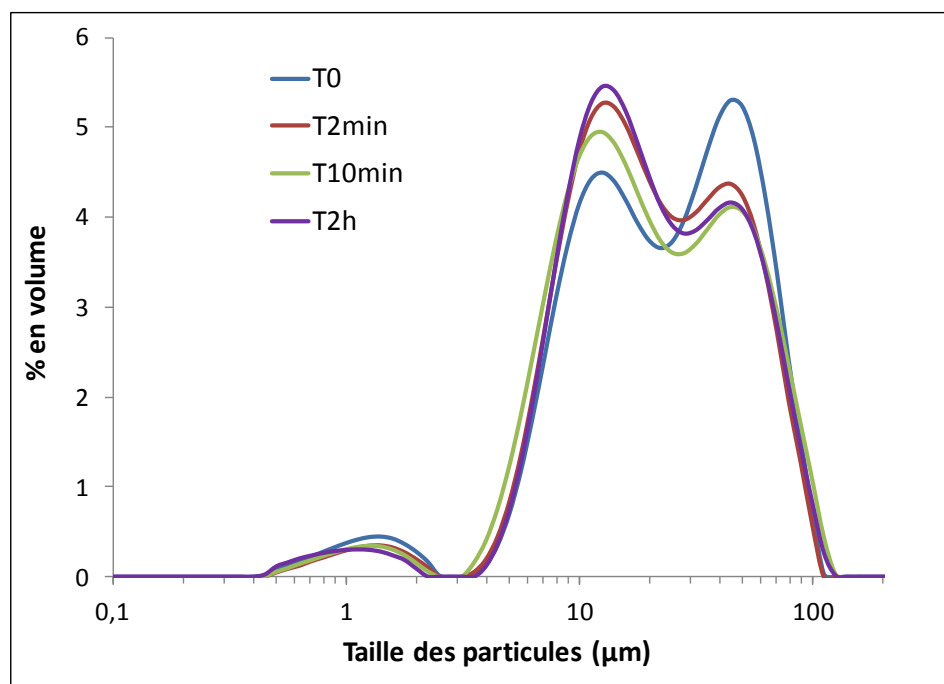


Figure 85 : Suivi de la distribution granulométrique en volume au cours d'une expérience de sorption à 1500 ppm de zinc avec Ca-HA-G ; taille des particules en échelle logarithmique.

Les valeurs des diamètres caractéristiques obtenues par l'analyse granulométrique sur ces différents échantillons sont regroupées dans le **Tableau 41**.

C. Résultats et discussions

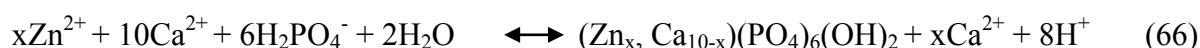
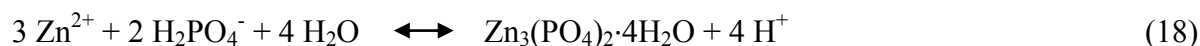
Tableau 41 : Diamètres caractéristiques au cours de la sorption de zinc avec Ca-HA-G.

	d10, μm	d50, μm	d90, μm
t 0	7,7	24,8	67,2
2 min	7,7	20,8	63,0
10 min	7,1	20,4	67,6
2 h	7,9	20,6	65,0

e) Discussion

Les mécanismes réactionnels identifiés au cours de la sorption du zinc avec Ca-HA-P ont été la réaction de complexation de surface comme mécanisme d'initiation, suivi d'un mécanisme de maturation à la surface qui tend vers un échange ionique Ca/Zn. La réaction de dissolution-précipitation était apparue minoritaire compte tenu de la faible dissolution de Ca-HA en solution et à l'absence de nouvelles phases clairement identifiées par les différentes techniques d'analyses et de caractérisations.

Toutefois, compte tenu de la présence d'une fraction de phosphate labile dans la forme gel Ca-HA-G, celle-ci est disponible et favorise alors des réactions de précipitation (Eq. 18 et 66). D'après la littérature, la formation d'hopéite représentée par l'équation 18, serait favorable [LEE05 ; CHE97b ; STO09]. Cette phase a effectivement été détectée par les analyses DRX, FTIR et ATG notamment.



Ces deux réactions engendrent la production de protons en solution. Le suivi du pH au cours des 5 premières minutes de sorption montre qu'il y a effectivement une chute du pH initial (**Figure 86**). Le mécanisme de complexation de surface (Eq. 67 et 68) peut également participer à ce phénomène. Dans cet intervalle de pH, entre 4,8 et 5,7, l'espèce orthophosphate majoritaire est bien H_2PO_4^- à plus 97% (**Figure 1**).

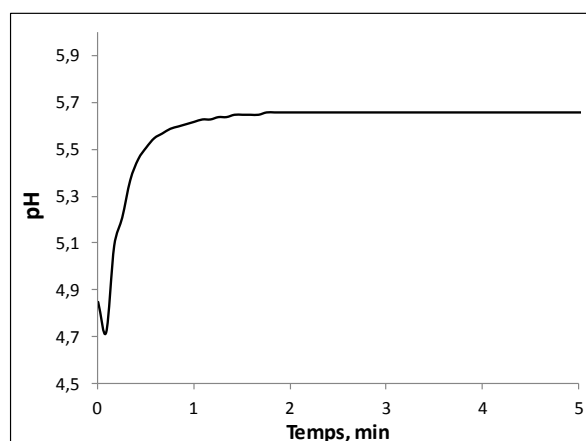


Figure 86 : Evolution du pH au cours des 5 premières minutes de l'étude cinétique pour une concentration initiale en zinc de 1500 ppm avec Ca-HA-G.

C. Résultats et discussions

Théoriquement, compte tenu de la conversion incomplète en phosphates au cours de la synthèse de Ca-HA-G, la présence de phosphates labiles doit être assez importante, de l'ordre de 428 mmol/L (**Tableau 13**). La dose de gel Ca-HA-G utilisée est de l'ordre de 10 g/L, ce qui correspond à un volume d'environ 8 mL. La quantité théorique de phosphates labiles introduite dans le système ne peut donc pas excéder 3,42 mmol soit 106 mg/L de phosphore.

Si l'on considère la réaction de précipitation d'hopéite comme dominante (Eq. 18), soit 3 mmol de zinc pour 2 mmol de phosphore, alors la quantité maximale de zinc fixée par co-précipitation est calculée égale à 5,13 mmol. La quantité totale de zinc fixée au bout de 24 h par le gel est égale à 18,47 mmol. La quantité d'équivalent en matière sèche serait donc responsable de la fixation de 13,34 mmol soit $257 \text{ mg}^{\text{Zn}}/\text{g}^{\text{MS}}$ (MS = matière sèche) en considérant une teneur en eau de 66 % dans les 10 g de Ca-HA-G utilisée. Cette valeur est très supérieure à celle déterminée pour Ca-HA-P (**Tableau 26**). Les particules Ca-HA sous forme de gel sont donc plus actives que celles séchées à 105°C dans la sorption du zinc.

Pour vérifier la teneur en phosphore introduite dans le système via la forme gel Ca-HA-G, la **Figure 87** présente l'évolution de la quantité de Ca, P et K relarguée en solution au cours d'un essai à blanc avec Ca-HA-G dans l'eau déminéralisée. La quantité de phosphore relarguée au premier point de prélèvement (après 30 secondes) est de l'ordre de 100 ppm (soit 3,23 mmol/L). On retrouve bien la quantité estimée auparavant. La concentration en phosphore diminue ensuite lentement pour tendre vers une valeur de 60 ppm. La mise à l'équilibre du système entraîne la précipitation d'une partie du phosphore. La quantité de potassium relarguée est équivalente à celle observée au cours de la sorption de zinc ce qui confirme que celui-ci ne participe pas à la réaction de fixation (**Figure 72**).

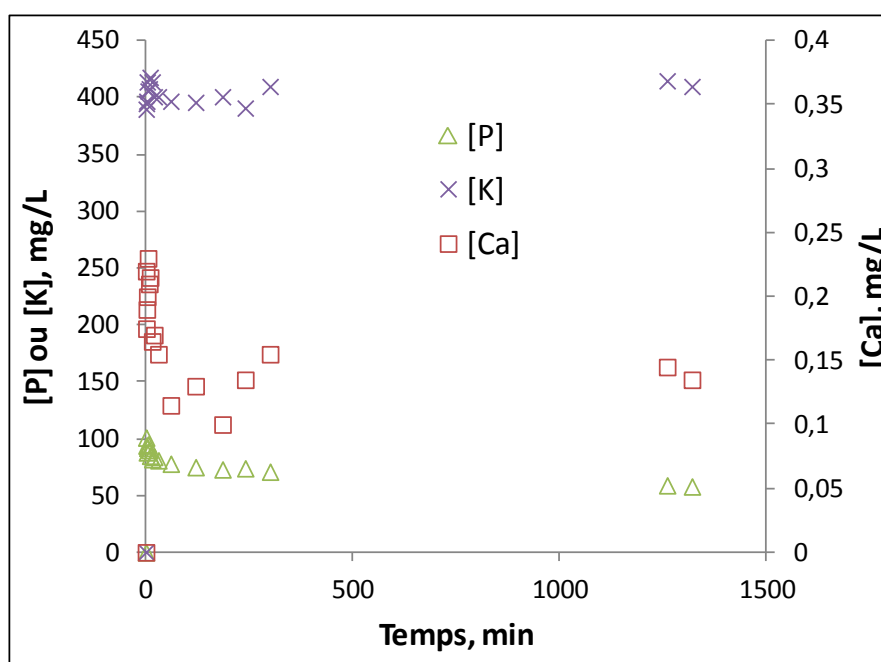


Figure 87 : Evolution de la concentration de Ca, P et K en solution au cours de la mise à l'équilibre de dissolution de la Ca-HA-G pendant 24 h – [Ca-HA-G] = 10 g/L.

C. Résultats et discussions

Sur la **Figure 73**, nous avons pu voir que la quantité de zinc fixée (18,5 mmol) était très supérieure à celle de calcium relarguée (5,3 mmol) au bout de 24 h de réaction. La **Figure 88** montre la quantité de zinc sorbée et de calcium relarguée au delà de la première minute de sorption. De manière analogue à la sorption avec la Ca-HA-P, un mécanisme global tendant vers un échange de surface Ca/Zn se déroule au delà de la première minute de réaction. De la même manière, la concentration en calcium relarguée est alors légèrement supérieure à celle de zinc sorbée et peut s'expliquer par la dissolution du CaCO_3 résiduel toujours présent dans Ca-HA-G et dans une moindre mesure par la dissolution intrinsèque du calcium apatitique.

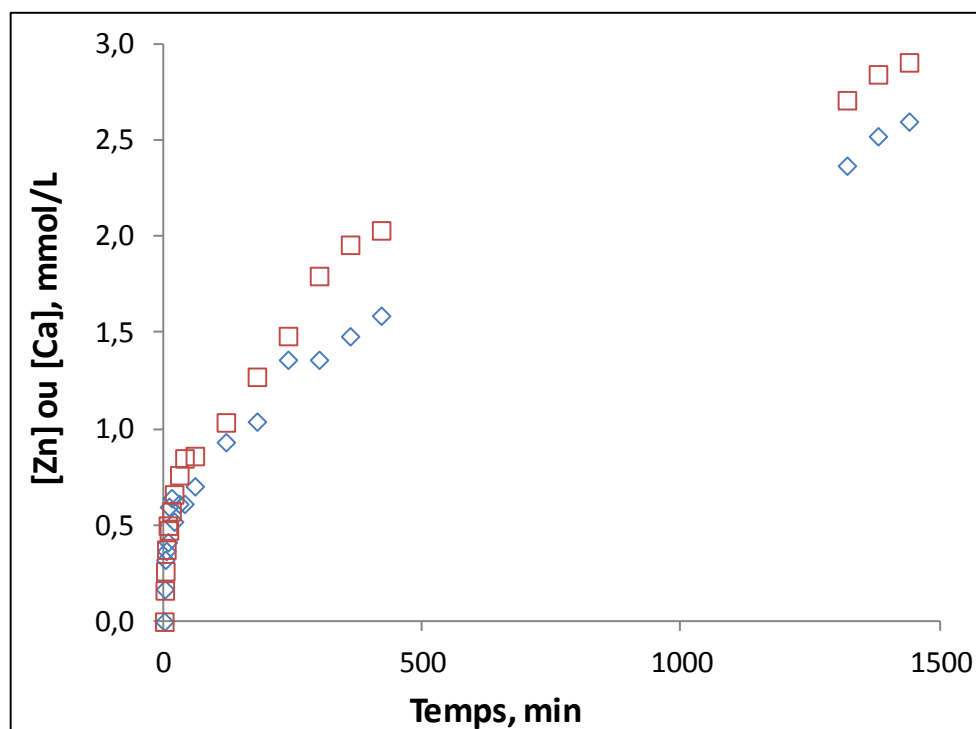


Figure 88 : Quantité de zinc sorbée et de calcium relarguée après 1 minute de sorption avec Ca-HA-G.

f) Conclusions

L'étude de la fixation du zinc par notre matrice Ca-HA sous forme de gel (Ca-HA-G) a montré une réactivité élevée dans la sorption du zinc à l'instar de la poudre Ca-HA-P, avec une capacité de sorption à 24 h de réaction de l'ordre de $120 \text{ mg}^{\text{Zn}}/\text{g}^{\text{Ca-HA-G}}$ (équivalent matière brute). Les cinétiques de sorption du zinc sont initialement très rapides. Cette première étape est caractérisée par le phénomène de complexation de surface mais également par des réactions de co-précipitation de phosphates de zinc. La fraction labile de phosphates présent dans le gel favorise ces réactions de précipitations. En particulier, la formation d'hopéite a été mise en évidence par les techniques de caractérisation telles que la DRX, FTIR et ATG. La formation de cette phase serait favorable seulement en conditions acides [LEE05 ; CHE97b], ce qui est le cas ici. Après une minute de contact, la cinétique de sorption diminue sévèrement. Un mécanisme d'échange de surface Ca/Zn se met en place. Celui-ci a été confirmé par la bonne adéquation des points expérimentaux avec le modèle du pseudo-second ordre qui suggère des mécanismes de chimisorption et d'échange ionique.

3) Discussion générale

L'utilisation des deux formes de Ca-HA, gel et poudre, pour la sorption de zinc en phase aqueuse a montré que celles-ci étaient très réactives. Tout d'abord, en terme de capacité maximale obtenue à l'équilibre de 24 h, de l'ordre de $120 \text{ mg}^{\text{Zn}}/\text{g}^{\text{Ca-HA}}$ (équivalent matière brute). La **Figure 89** montre la comparaison des isothermes obtenues avec Ca-HA-P et Ca-HA-G pour une même gamme de concentration de zinc à l'équilibre entre 0 et 600 mg/L.

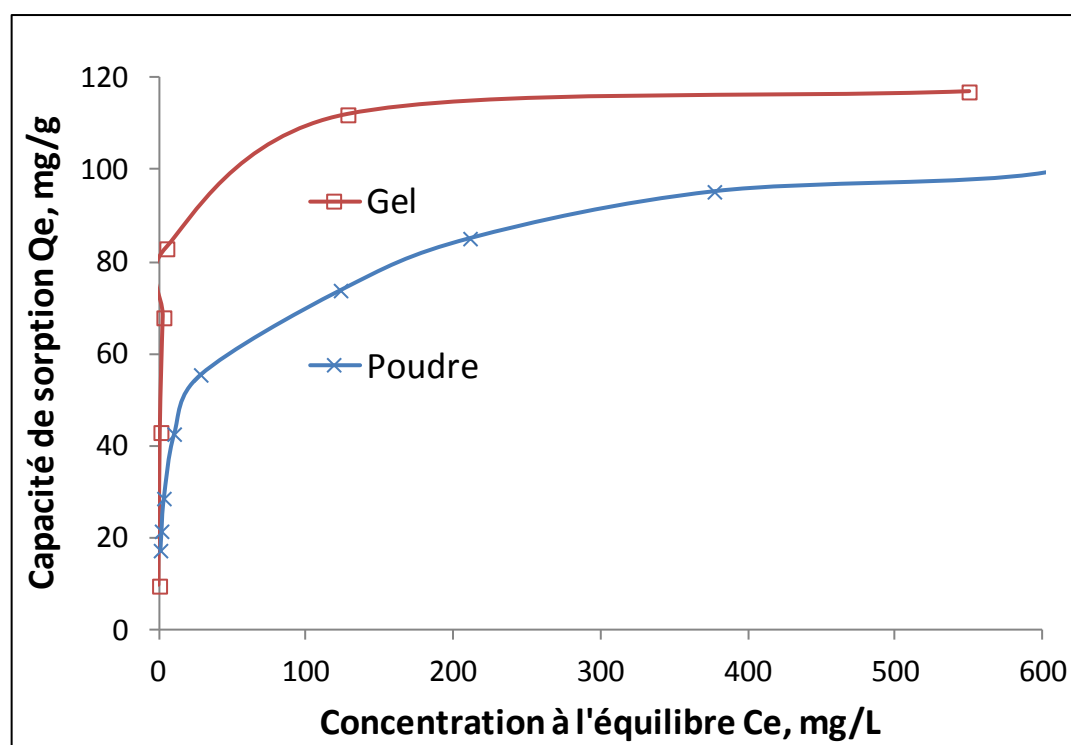


Figure 89 : Comparaison des isothermes obtenues pour Ca-HA-G (Gel) et Ca-HA-P (Poudre) sur une même gamme de concentration de zinc en solution à l'équilibre de 24 h.

On peut observer sur la **Figure 89** que l'équilibre apparent est atteint plus rapidement avec la forme gel Ca-HA-G pour de faibles concentrations de zinc à l'équilibre. La forme poudre Ca-HA-P n'a pas encore atteint sa capacité maximale, ce qui a été confirmé par les études cinétiques. Le modèle du pseudo-second ordre qui offre une bonne prédiction des cinétiques pour les deux configurations gel et poudre a révélé des constantes de vitesse de l'ordre de $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ g/mg.min}$ pour le gel (**Tableau 38**) contre $6,2 \cdot 10^{-4} \text{ g/mg.min}$ pour la poudre (**Tableau 27**).

La forme gel utilisée présente une humidité de l'ordre de 66%. La fraction liquide contient une quantité de phosphates labiles (de l'ordre de 100 ppm en phosphore) qui participe à la fixation globale du zinc par co-précipitation. Toutefois, en discriminant la part de sorption due à cette fraction labile et réactive, la quantité de zinc fixée par rapport à la matière sèche présente a été estimée à $257 \text{ mg}^{\text{Zn}}/\text{g}^{\text{Ca-HA-G}}$ (équivalent matière sèche). Il y a bien un effet bénéfique de l'utilisation de la forme gel sur la sorption du zinc puisque la capacité maximale atteinte avec Ca-HA-P n'a pas dépassé $140 \text{ mg}^{\text{Zn}}/\text{g}^{\text{Ca-HA-P}}$ (équivalent

C. Résultats et discussions

matière sèche) dans nos conditions expérimentales. Cette observation a été mise en exergue dans une étude comparative gel/poudre de Ca-HA pour la sorption de plomb [PHA12b]. Le gel de Ca-HA synthétisé à partir d'acide phosphorique et de carbonate de calcium ne présentait pas de fraction de phosphates libres car ceux-ci avaient totalement précipités sous forme de phosphates de calcium au cours de sa préparation. Les capacités de fixation obtenues à l'équilibre de 5 heures ont été respectivement de $425 \text{ mg}^{\text{Pb}}/\text{g}^{\text{Ca-HA-P}}$ pour la poudre et $600 \text{ mg}^{\text{Pb}}/\text{g}^{\text{Ca-HA-G}}$ pour la forme gel (équivalent matière sèche). La plus haute réactivité de la forme gel peut s'expliquer par un effet bénéfique du maintien en suspension des particules de Ca-HA plutôt qu'un séchage à 105°C qui favorise l'agglomération des particules. Les fonctions et groupements à la surface des particules de Ca-HA peuvent être également modifiés.

Outre une cinétique et des capacités de sorption supérieures, la forme gel a montré une faculté à éliminer les traces de zinc pour les plus faibles concentrations initiales utilisées. Cet aspect peut être un atout non négligeable dans l'optique de son utilisation pour un traitement des eaux où les concentrations des espèces métalliques solubles mis en jeu sont assez faibles, de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ (**Tableau 25**).

Les principaux mécanismes mis en jeu dans la sorption du zinc ont été identifiés comme étant la complexation de surface suivi d'un processus de maturation et d'échange de surface Ca/Zn. Dans le cas du gel, des réactions de co-précipitation participent à la fixation globale du zinc due à la présence d'une fraction de phosphates labiles. En discriminant, la part de sorption due à cette fraction réactive, on a pu constater une meilleure réactivité de la forme gel. Le mécanisme limitant apparaît être la diffusion intraparticulaire. La plus haute réactivité de la forme gel nous laisse à penser que la saturation est plus avancée, comme en témoigne la pente des courbes du modèle de Weber et Morris pour des temps supérieurs à 30 minutes (**Figure 75**). Néanmoins, la précipitation en surface de phosphates métalliques peut entraver les mécanismes de diffusion intraparticulaire.

Les essais de désorption avec des solutions de concentrations croissantes en nitrates de calcium ont montré que le produit résultant de la sorption avec le gel de Ca-HA était a priori plus stable. Les quantités de zinc relarguées en solution sont plus faibles pour Ca-HA-G-Zn (1 à 5%) par rapport à Ca-HA-P-Zn (1 à 10%). Le chapitre suivant qui traite de la stabilité de ces différentes matrices en fonction du traitement thermique imposé nous aidera mieux à évaluer leurs stabilités.

III. Etude environnementale

Dans l'optique d'explorer les potentielles voies de valorisation des matrices Ca-HA utilisées dans un traitement d'eaux usées, une étude sur l'impact environnemental de nos matrices dopées au zinc nous a paru intéressante à réaliser. Pour cela, nous nous sommes intéressés aux tests de lixiviation utilisés pour les déchets ou les matériaux de construction. Il existe trois types de tests : les tests de « caractérisation de base », les tests de « conformité » et les tests de « vérification sur site » [TRI10].

Nous avons opté pour les tests de « conformité » qui a été initialement mis en place pour déterminer si un déchet est conforme à un comportement à la lixiviation à court et long terme. Classiquement, l'objectif de ces tests est de mesurer la quantité de polluants extractibles d'un matériau pour des conditions données. La lixiviation des différents éléments dépend de multiples facteurs chimiques (pH, solubilité...) et physiques (porosité, diffusion...).

Dans notre cas, nous avons choisi de mettre en place le test de capacité de neutralisation acido-basique (CNAB) ou test à « différents pH stables » [RAI12b]. Celui-ci présente plusieurs avantages car il permet l'obtention de plusieurs informations cumulées. En effet, ce test consiste à déterminer pour un pH donné après avoir atteint l'équilibre, le taux de relargage des différents constituants et polluants du matériau. L'idée est de simuler différentes contraintes environnementales, et notamment la variation du pH qui est un paramètre essentiel sur la disponibilité des polluants. A chaque pH étant associé un environnement spécifique (**Figure 90**). En outre, il permet d'évaluer le pouvoir tampon des matériaux donnés.

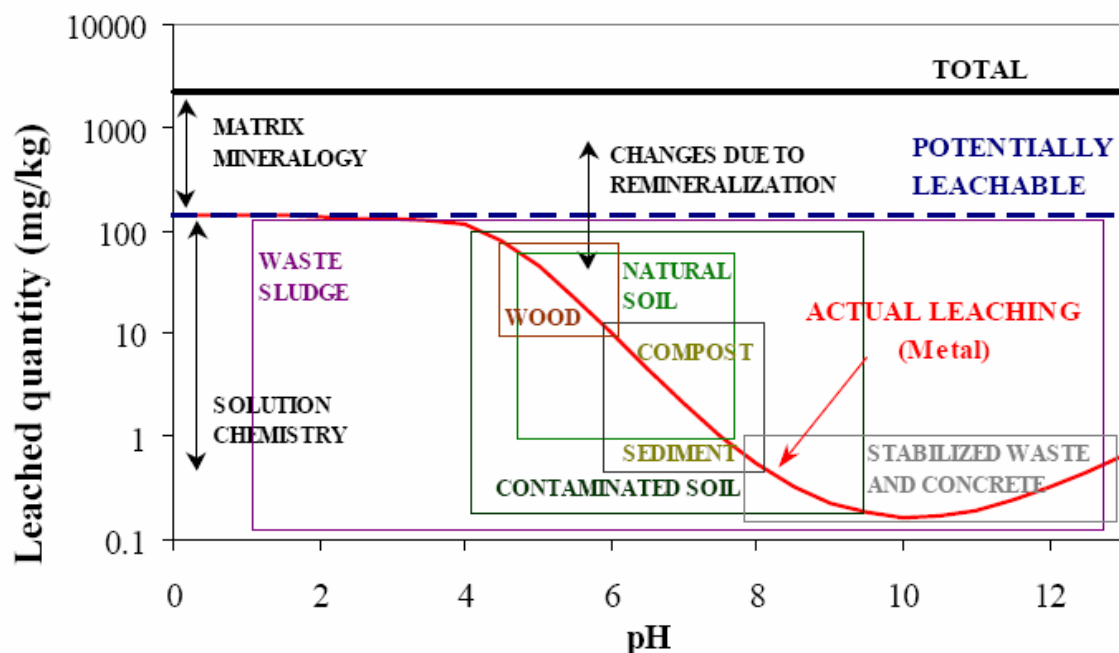


Figure 90 : Comportement à la lixiviation d'un cation en fonction du pH assimilé à un environnement spécifique [VAN04].

C. Résultats et discussions

La **Figure 91** présente le comportement général à la lixiviation de différents groupes de constituants en fonction du pH [MOL09]. Il s'agit de sels solubles, de cations et d'anions qui peuvent suivre des tendances assez différentes au cours de la lixiviation avec de grandes amplitudes de relargage en fonction du pH.

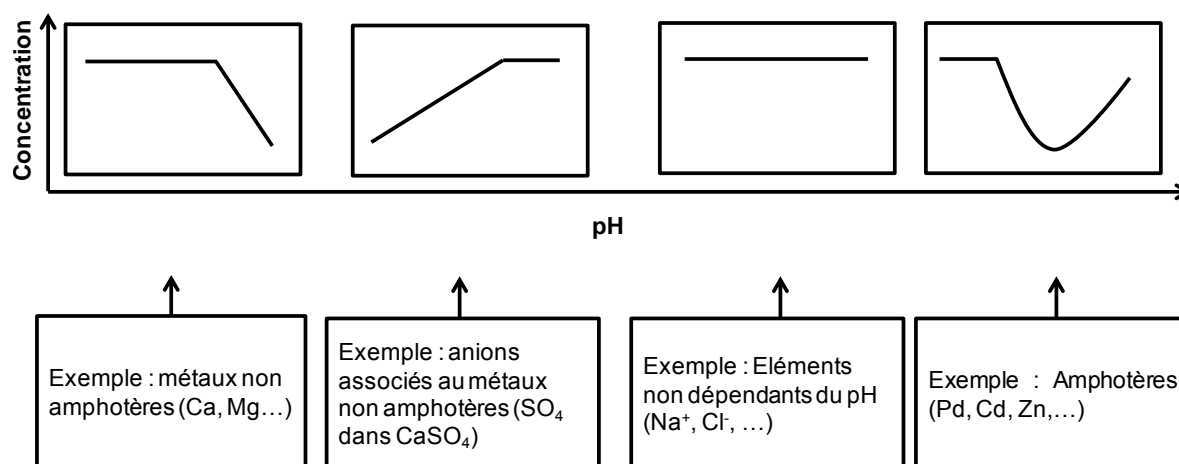


Figure 91 : Typologie de comportement lors de la solubilisation des espèces chimiques en fonction du pH [MOL09].

Pour aider par la suite à l'interprétation des résultats, des simulations ont été réalisées à partir du logiciel Phreeqc. Ce logiciel est utilisé pour simuler des réactions chimiques et de transfert dans des eaux naturelles et polluées. La **Figure 92** présente le résultat de simulation du relargage en calcium en fonction du pH pour différentes phases minérales potentiellement présentes dans notre système. L'intérêt ici est de visualiser le pH de dissolution critique, c'est à dire à partir duquel la dissolution des constituants de la matrice minérale se déroule. Il est à noter que toutes les phases dans la base de données de Phreeqc sont cristallines, c'est à dire que la Ca-HA est une hydroxylapatite dense et bien cristallisé.

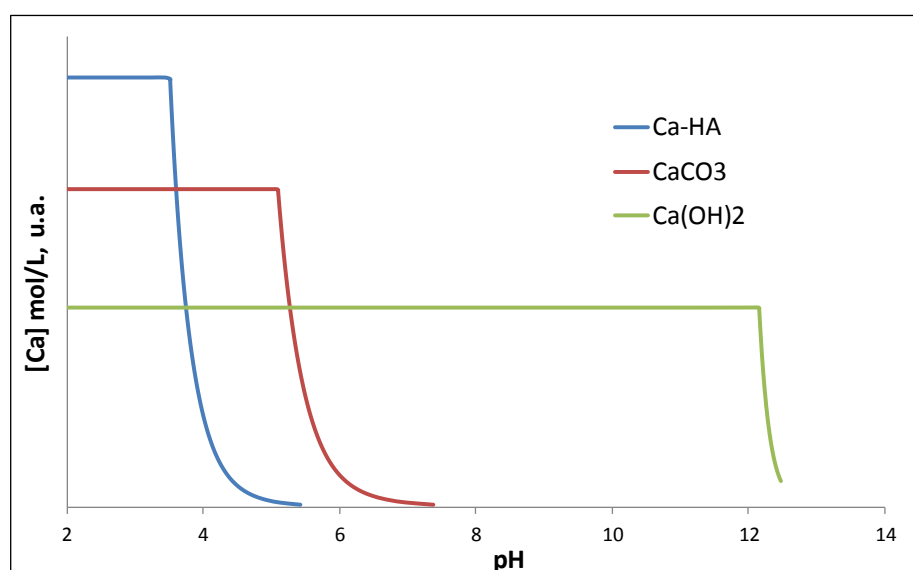


Figure 92 : Simulation par le logiciel Phreeqc du relargage en calcium pour différentes phases minérales en fonction du pH – Ca-HA (Hydroxylapatite), CaCO_3 (Calcite), Ca(OH)_2 (Portlandite).

C. Résultats et discussions

La **Figure 93** présente le résultat de simulation du relargage en zinc en fonction du pH pour différentes phases minérales potentiellement présentes dans nos matrices.

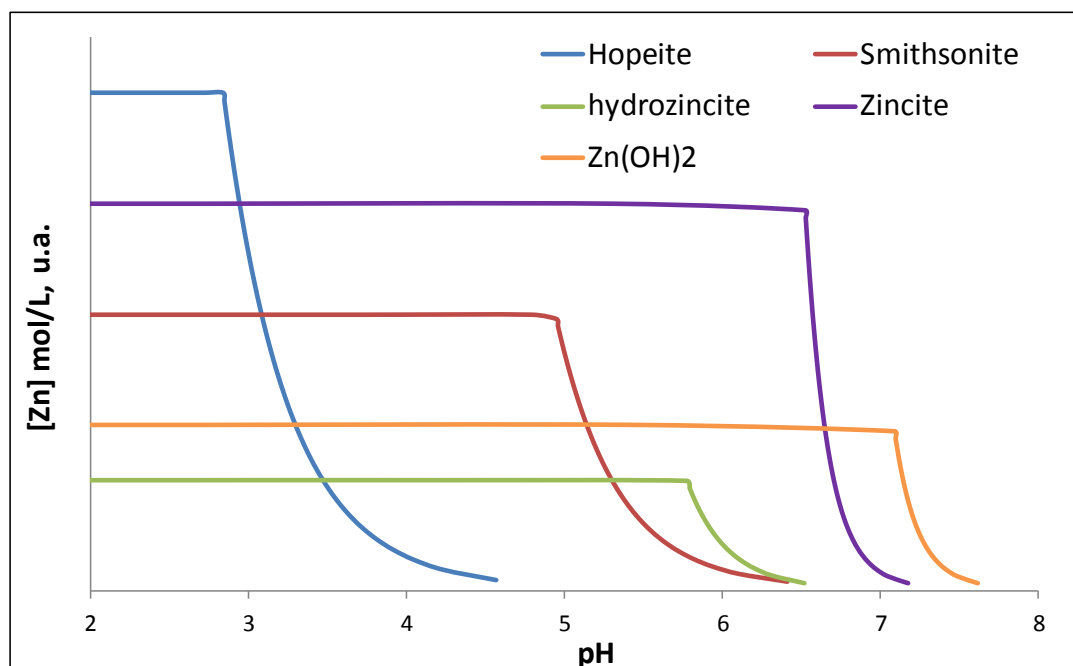


Figure 93 : Simulation par le logiciel Phreeqc du relargage en zinc pour différentes phases minérales en fonction du pH – Hopeite ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$), Zincite (ZnO), Smithsonite (ZnCO_3), Hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$), Hydroxyde de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$).

Dans cette partie, nous nous sommes principalement intéressé aux comportements du zinc piégé dans une structure phosphocalcique, utilisées initialement sous deux formes différentes dans la sorption : gel (Ca-HA-G-Zn) et poudre (Ca-HA-P-Zn). Ces deux matrices ont été lavées à l'eau déminéralisée puis séchées à 105°C à l'issue des expériences de sorption. Nous nous sommes également intéressés à l'influence d'un traitement thermique à différentes températures sur les résultats du CNAB pour ces mêmes matrices. Il sera par la suite intéressant de comparer ces résultats avec le même type de matrice Ca-HA qui aura été en contact avec un système organo-métallique. L'impact de la matière organique sera alors intéressant à évaluer.

1) Capacité de neutralisation acido-basique

Les **Figure 94** et **Figure 95** présentent les résultats du test de neutralisation acido-basique dont le protocole a été décrit précédemment. Pour un rapport liquide/solide égal à 10, des suspensions de solides de Ca-HA-P-Zn ou Ca-HA-G-Zn ont été équilibrées à différents pH.

a) Poudre Ca-HA-P-Zn

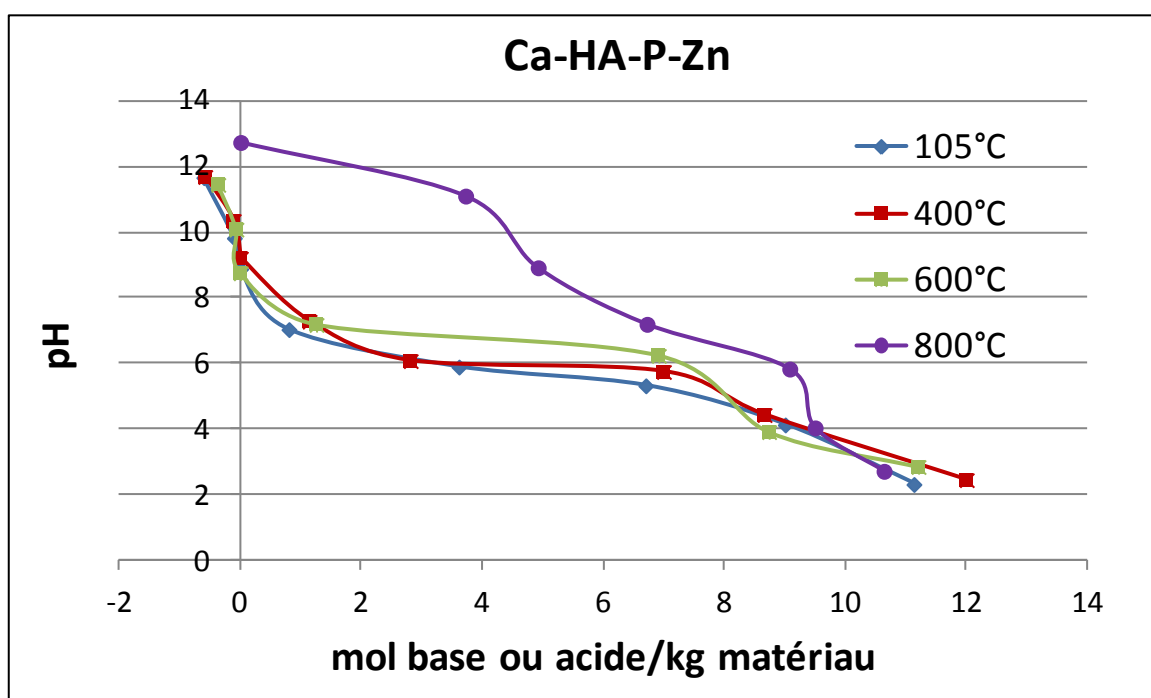


Figure 94 : Courbes de neutralisation acido-basique de la matrice Ca-HA-P-Zn traitée à différentes températures.

Pour Ca-HA-P-Zn (**Figure 94**), l'allure générale des courbes est relativement identique sauf pour la matrice calcinée à 800°C qui présente un comportement légèrement différent. On peut noter que le pH naturel (point à l'abscisse 0 résultant de la mise en contact des solides avec de l'eau déminéralisée seule) des matrices traitées à 105, 400 et 600°C sont assez proches et comprises entre 8,8 et 9,2. Pour la matrice calcinée à 800°C, la décarbonatation de la calcite résiduelle a entraîné la formation de chaux vive CaO entraînant un pH naturel basique de l'ordre de 12,7.

Pour les échantillons traités à des températures inférieures ou égales à 600°C, le plateau observé autour du pH 6 (**Figure 94**) correspond au pouvoir tampon de la calcite résiduelle (Eq. 75 et 76) mais également au phosphate métallique apatitique [SMI00]. Les quantités d'acides qu'il faut ajouter pour atteindre un pH de 4 sont de l'ordre de 8 mol H⁺ par kg de matière sèche.



Pour la matrice Ca-HA-P-Zn calcinée à 800°C, un premier palier est observé entre le pH naturel à 12,7 et 11. Il correspond à la zone de neutralisation de la chaux (**Figure 92**). Après un premier point d'inflexion à pH 10, un nouveau plateau de neutralisation acide apparaît à un pH de 6. Il doit correspondre au pouvoir tampon des phosphates métalliques [SMI00]. Ensuite, une chute brutale du pH apparaît de 6 à 4 (point d'inflexion à pH 5) puis le

C. Résultats et discussions

pH diminue continuellement avec l'ajout d'acide ce qui doit correspondre à la fin de la zone tampon du matériau et à la dissolution critiques des différents constituants de la matrice.

b) Poudre Ca-HA-G-Zn

Pour Ca-HA-G-Zn (**Figure 95**), l'allure des 4 courbes est identique. D'après la caractérisation par thermogravimétrie (**Figure 84**) la teneur de ces échantillons en CaCO_3 résiduel est plus faible que pour Ca-HA-P-Zn (**Figure 63**). Les quantités d'acide à ajouter pour arriver au point d'inflexion symbolisant la fin de la zone tampon sont comprises entre 4 et 5 mol H^+ par kg de matière sèche.

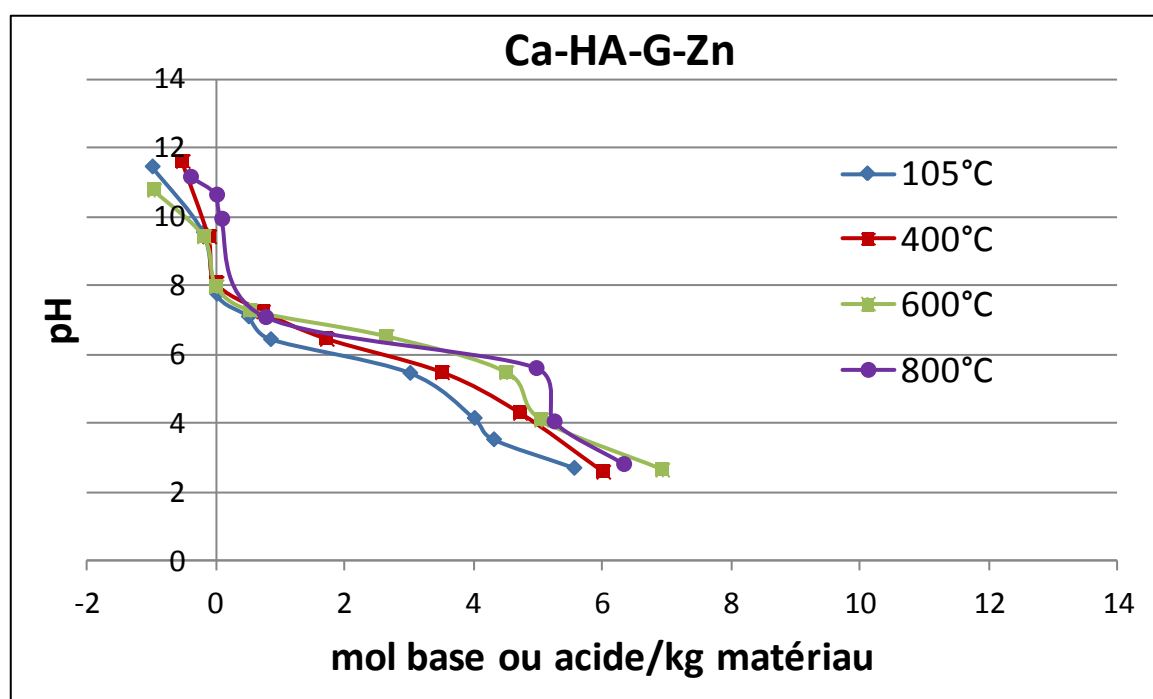


Figure 95 : Courbes de neutralisation acido-basique de la matrice Ca-HA-G-Zn traitée à différentes températures.

Le pH naturel des échantillons traités à moins de 600°C est compris entre 7,2 et 8. Pour l'échantillon calciné à 800°C, celui-ci est égal à 10,7. Pour ce dernier, la zone tampon à des pH basiques correspondant à la chaux (**Figure 92**) n'est pas clairement observée. Compte tenu des concentrations élevées en acide (7,8 M) et base (1 M) utilisés et de la quantité de carbonates moins importante (21% massique contre 27% pour Ca-HA-P-Zn) dans la matrice Ca-HA-G-Zn, cette zone est surpassée.

2) Disponibilité des polluants en fonction du pH

Le test CNAB permet également d'accéder à la disponibilité des différents éléments présents dans la matrice c'est à dire au potentiel de relargage par rapport au contenu total. Aussi, pour chaque matrice Ca-HA-P-Zn et Ca-HA-G-Zn nous avons suivi le relargage des éléments calcium, phosphore, zinc et potassium sur une gamme de pH comprise entre 2,5 et 11,5. Seul le résultat sur le potassium ne sera pas présenté ici. Le contenu total en potassium

C. Résultats et discussions

est de l'ordre de 2000 mg/kg de matière sèche, pour les deux types de matrice Ca-HA-P-Zn et Ca-HA-G-Zn. Le relargage en potassium est constant sur l'ensemble de la gamme de pH inférieur aux pH naturels des matrices traitées à différentes températures, de l'ordre de 1500 mg/kg. Pour des pH supérieurs aux pH naturels, l'utilisation de KOH comme base ne nous permet pas d'évaluer correctement le relargage du potassium. Cependant, un relargage constant en fonction du pH est caractéristique des sels solubles (**Figure 91**) [VAN04].

a) Poudre Ca-HA-P-Zn

Pour voir la fraction potentiellement lixiviable, les résultats sont présentés ici en mg/kg de matière sèche. La teneur initiale de chaque élément est représentée par des pointillés horizontaux, tandis que les pointillés verticaux correspondent au pH naturel de chaque matrice.

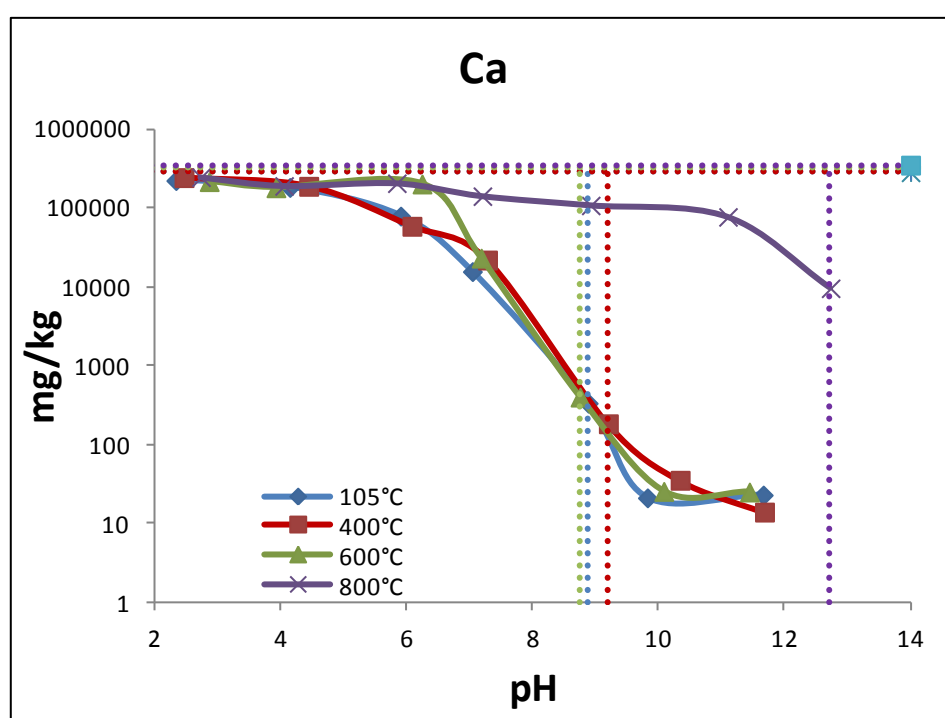


Figure 96 : Relargage du calcium en fonction du pH pour la matrice Ca-HA-P-Zn traitée à différentes températures – pH d'équilibre (Pointillés verticaux) – Contenu total (Pointillés horizontaux).

Pour le calcium (**Figure 96**), la quantité relarguée augmente avec la diminution du pH. Il provient des phosphates de calcium apatitiques et du CaCO_3 résiduel. Cette évolution est caractéristique des métaux non amphotères (**Figure 91**). Pour les échantillons traités à moins de 600°C, le relargage est conséquent dans la zone de neutralisation entre un pH 6 et 9. Pour l'échantillon calciné à 800°C, le relargage en calcium est beaucoup plus important sur cette gamme de pH dû à la présence de chaux. Il diminue ensuite entre un pH de 11 et 12,7 (pH d'équilibre). La décarbonatation au cours du traitement thermique n'est pas favorable à la stabilisation du calcium. La transformation de la calcite en chaux augmente sa disponibilité (**Figure 92**).

C. Résultats et discussions

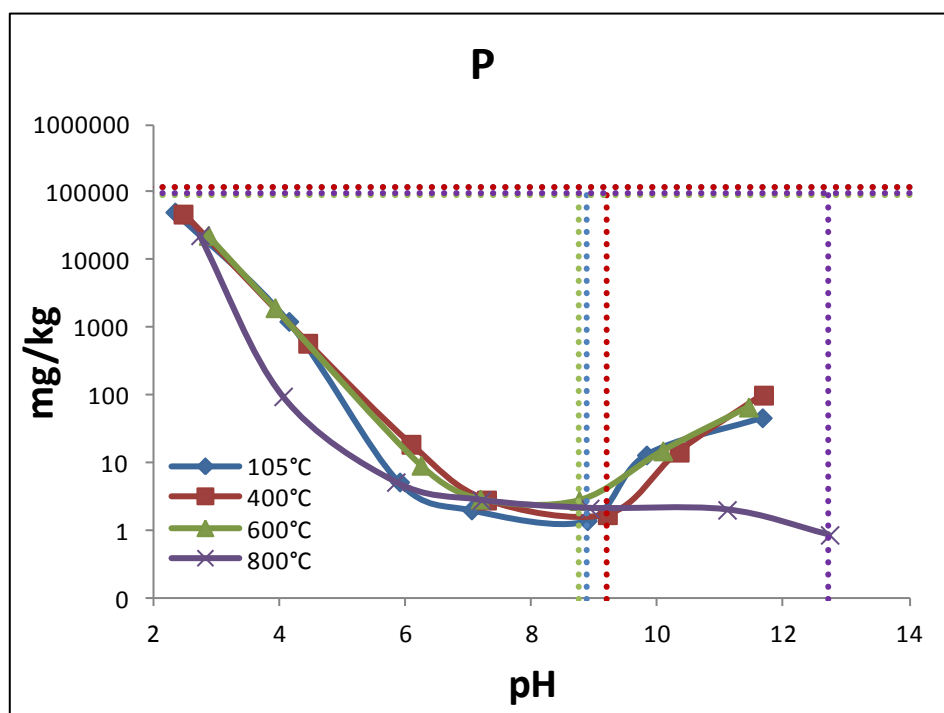


Figure 97 : Relargage du phosphore en fonction du pH pour la matrice Ca-HA-P-Zn traitée à différentes températures – pH d'équilibre (Pointillés verticaux) – Contenu total (Pointillés horizontaux).

Le comportement du phosphore est assez différent (**Figure 97**). Cet élément, sous forme de phosphates, est lié soit au calcium soit au zinc. Le minimum de relargage est atteint au pH naturel pour tous les échantillons. Pour ceux traités à moins de 600°C, la tendance va vers un comportement amphotère avec un minimum de relargage entre un pH de 7 et 9. A partir d'un pH de 6, la solubilisation du phosphore augmente rapidement et continuellement jusqu'à un pH de 2,5. Il correspond à la dissolution des phosphates métallique. Pour des pH supérieurs à 10, le relargage en phosphore augmente, ce qui peut être relié aux propriétés amphotères du zinc.

Pour l'échantillon calciné à 800°C, le relargage en phosphore est relativement constant et minimal entre le pH d'équilibre à 12,7 et un pH de 6. La calcination augmente la stabilité du phosphore [KRI05 ; RAM08], ce qui a été confirmé par une étude récente [DIA13]. Particulièrement, pour notre système dans cette zone de pH, la concentration en calcium relargué est élevée (**Figure 96**) ce qui limite aussi le relargage des phosphates (précipitation).

C. Résultats et discussions

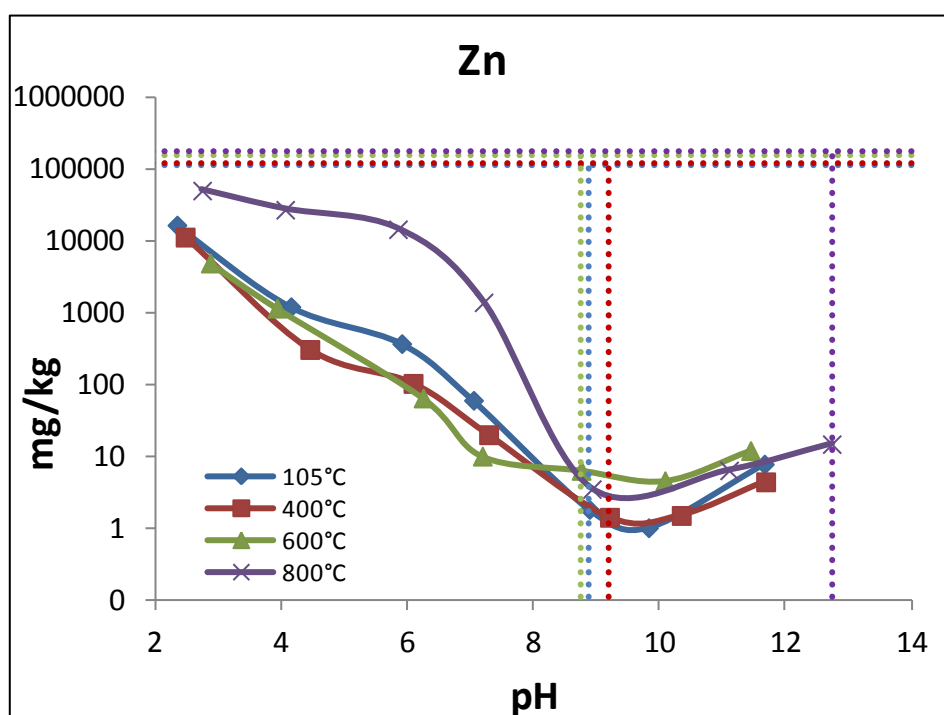


Figure 98 : Relargage du zinc en fonction du pH pour la matrice Ca-HA-P-Zn traitée à différentes températures – pH d'équilibre (Pointillés verticaux) – Contenu total (Pointillés horizontaux).

L'évolution du relargage en zinc est présentée sur la **Figure 98**. Son comportement est de type amphotère caractéristique de cet élément (**Figure 91**). Tous les échantillons présentent la même tendance. Le minimum de relargage est observé pour un pH de 9. Dans la zone de pH de 7 à 10, la précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ limite sa disponibilité alors que pour des pH plus basiques la formation de composés anioniques du type $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ (**Figure 99**), plus solubles augmente la disponibilité du zinc.

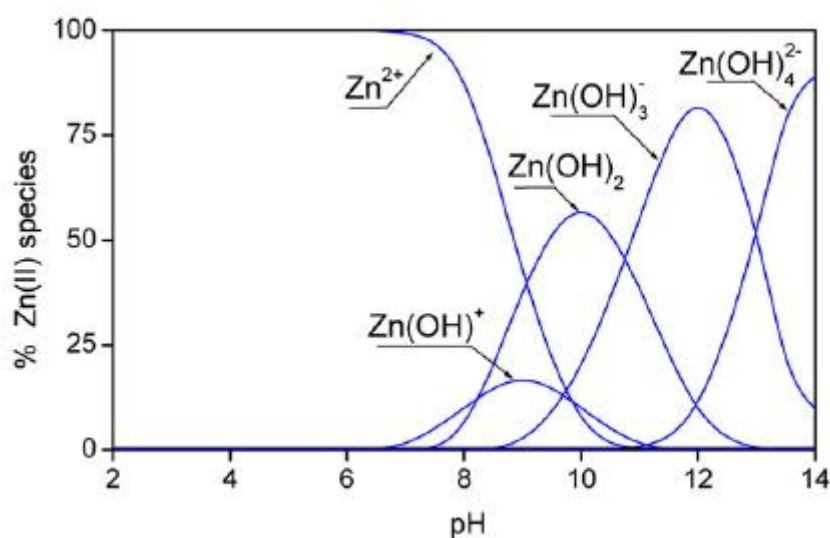


Figure 99 : Diagramme de spéciation du zinc (II) en fonction du pH [SHE07].

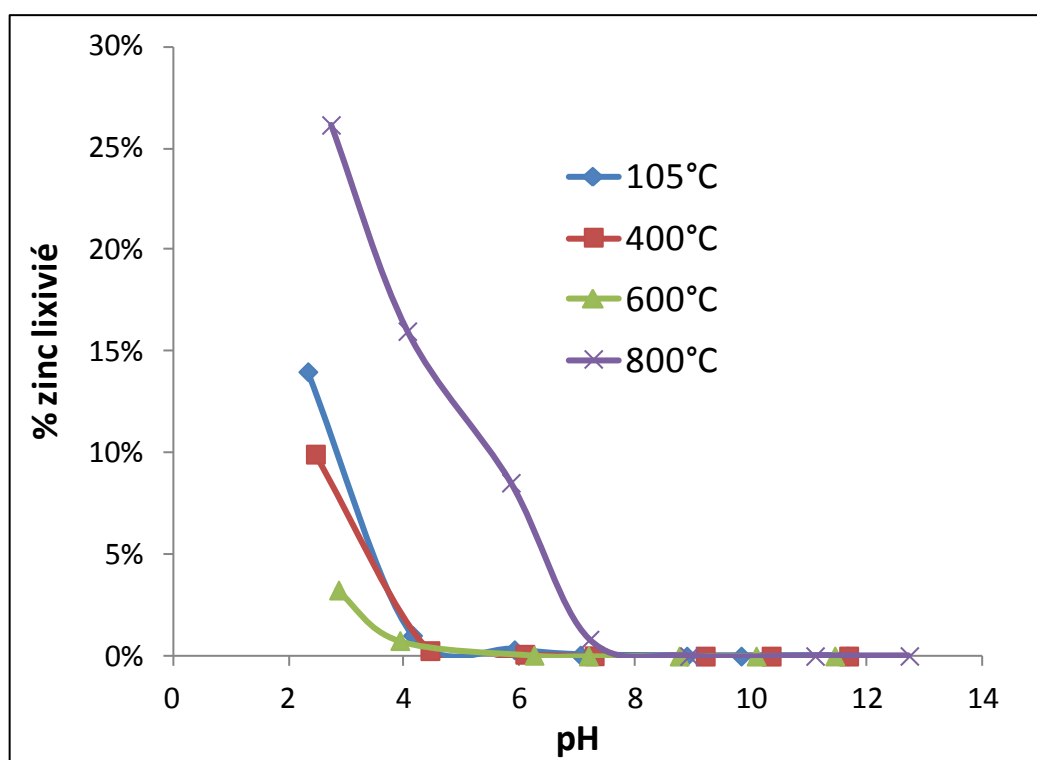


Figure 100 : Evolution du pourcentage de zinc lixivié par rapport au contenu total, en fonction du pH pour la matrice Ca-HA-P-Zn traitée à différentes températures.

Afin de différencier quantitativement le potentiel relargage en zinc, l'évolution du pourcentage de zinc lixivié par rapport au contenu total est présenté sur la **Figure 100**. On peut constater que la disponibilité du zinc tend à diminuer lorsqu'on augmente la température de traitement de 105°C à 600°C. Cela correspond à la stabilisation de la matrice phospho-métallique [KRI05]. Par contre, l'échantillon calciné à 800°C présente le pourcentage de zinc lixivié le plus élevé. Le zinc passe en solution de manière conséquente dès un pH 7 contre 4 pour les autres matrices. Le pourcentage de zinc lixivié atteint plus de 25% du contenu total pour le pH le plus acide, contre moins de 15% pour les autres. La calcination a entraîné la formation d'oxyde de zinc comme on a pu le constater sur les résultats de DRX (**Figure 58**). A l'inverse, pour un traitement thermique à des températures inférieures ou égales à 600°C, la présence d'oxyde de zinc n'a pas été détecté par analyses DRX. Au contact d'une solution acide, celui-ci est alors plus disponible que le zinc initialement piégé dans la matrice phosphocalcique. Le relargage de zinc caractéristique de la phase zincite est attendu à partir d'un pH de 7 (**Figure 93**). Il est à noter que le pH le plus acide atteint est variable d'un échantillon à l'autre et peut expliquer les différences observées pour les maximums de relargage (en particulier pour les échantillons traités à moins de 600°C). Ce pH est égal à 2,3, 2,5, 2,9 et 2,7 respectivement pour les échantillons traités à 105, 400, 600 et 800°C.

b) Poudre Ca-HA-G-Zn

Nous présentons ici les résultats obtenus avec la poudre résultante de la sorption du zinc par le gel Ca-HA-G. Pour le calcium (**Figure 101**), le comportement est similaire à celui obtenu pour Ca-HA-P-Zn. La quantité de calcium relarguée en solution augmente avec la

C. Résultats et discussions

diminution du pH due à la dissolution du CaCO_3 résiduel et des phosphates de calcium apatitiques. Le pH naturel des échantillons traités à moins de 600°C se situe aux alentours de 8, alors que pour celui calciné à 800°C il est égal à 10,7. La calcination à 800°C conduit donc à la formation de la chaux, responsable du pH naturel élevé ainsi que le relargage plus important aux pH supérieurs à 8. En revanche, on n'observe pas de relargage important de calcium aux pH supérieurs à 10 quand la calcination atteint 800°C . Cela peut s'expliquer par les teneurs importantes en phosphore observées sur la **Figure 102**.

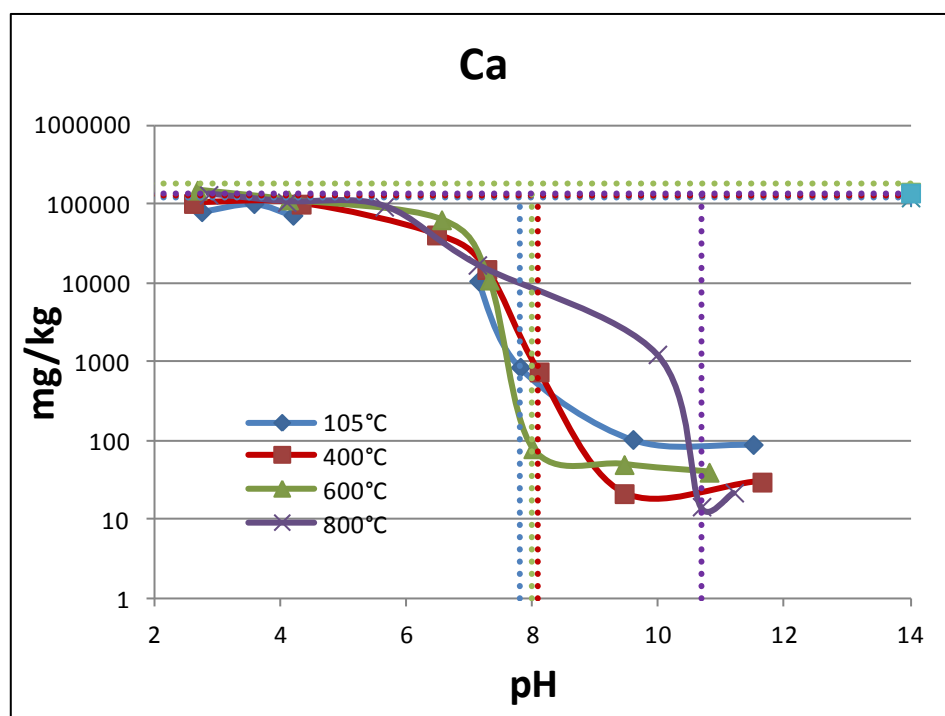


Figure 101 : Relargage du calcium en fonction du pH pour la matrice Ca-HA-G-Zn traitée à différentes températures – pH d'équilibre (Pointillés verticaux) – Contenu total (Pointillés horizontaux).

En ce qui concerne le phosphore (**Figure 102**), le comportement est de type amphotère avec un minimum de relargage autour d'un pH de 8. Ce pH correspond au pH naturel des matrices traitées entre 105 et 600°C . Pour l'échantillon calciné à 800°C , le relargage tend à se stabiliser pour des pH plus basiques (entre 7 et 10) mais à partir du pH naturel ($10,7$), la concentration de phosphore en solution augmente.

C. Résultats et discussions

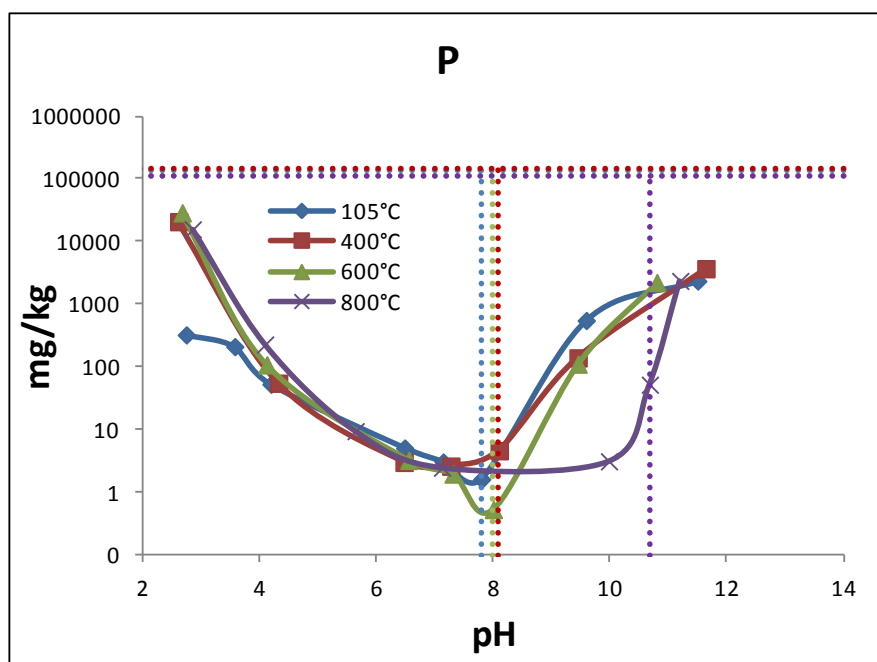


Figure 102 : Relargage du phosphore en fonction du pH pour la matrice Ca-HA-G-Zn traitée à différentes températures – pH d'équilibre (Pointillés verticaux) – Contenu total (Pointillés horizontaux).

Le zinc présente un comportement amphotère avec un minimum de relargage compris entre un pH de 8 et 10 (**Figure 103**). Comme pour Ca-HA-P-Zn, tous les échantillons présentent la même tendance.

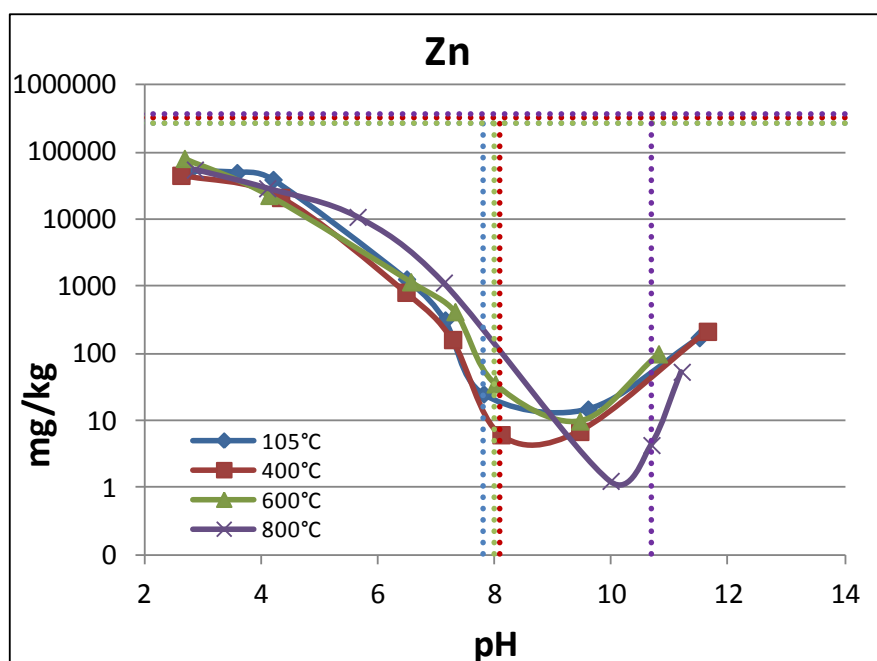


Figure 103 : Relargage du zinc en fonction du pH pour la matrice Ca-HA-G-Zn traitée à différentes températures – pH d'équilibre (Pointillés verticaux) – Contenu total (Pointillés horizontaux).

C. Résultats et discussions

L'évolution du pourcentage de zinc lixivié par rapport au contenu total est présenté sur la **Figure 104**. La disponibilité du zinc tend à diminuer lorsqu'on calcine Ca-HA-G-Zn à 400°C. Pour des températures supérieures, il n'y a pas de bénéfice apparent sur la stabilisation du zinc.

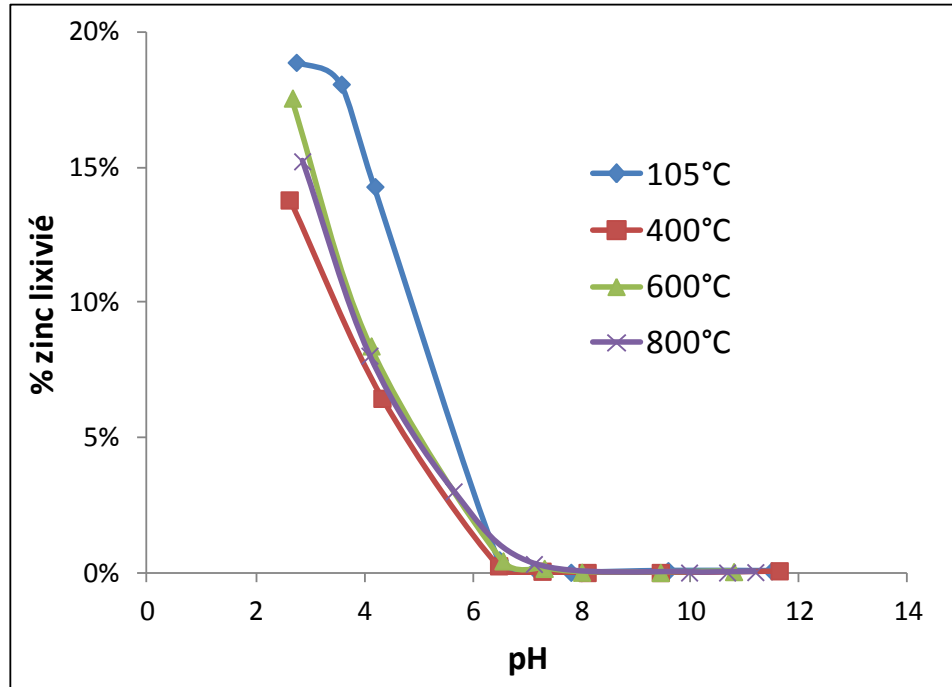


Figure 104 : Evolution du pourcentage de zinc lixivié par rapport au contenu total, en fonction du pH pour la matrice Ca-HA-G-Zn calcinées/séchées à différentes températures.

On peut observer sur la **Figure 104** que le relargage en zinc opère de manière conséquente dès que l'on baisse vers un pH de 7 et augmente ensuite continuellement pour des pH de plus en plus acides. Pour l'échantillon calciné à 800°C, la formation de zincite (ZnO) entraîne la dissolution du zinc à partir d'un pH de 7. Par contre, pour les échantillons calcinés à moins de 600°C, on pourrait s'attendre à des relargages importants seulement pour des valeurs de pH plus acide, par analogie avec le comportement de Ca-HA-P-Zn. Dans le cas de la sorption du zinc avec le gel Ca-HA-G, la formation de la phase hopéite a été mise en évidence. D'après la simulation de la disponibilité du zinc en fonction du pH (**Figure 93**), le relargage débute pour un pH inférieur à 5. Toutefois, en fonction de son état de cristallisation, la phase hopéite peut être moins stable qu'attendue. En effet, la caractérisation thermique par ATG (**Figure 84**) nous a permis de constater que l'état de cristallisation était assez variable. La stabilisation du zinc par le gel Ca-HA-G (relargage à un pH de 7) semble moins forte que celle obtenue avec la poudre Ca-HA-P (relargage à un pH de 4).

3) Conclusions

Les matrices phosphocalciques dopées au zinc (Ca-HA-P-Zn et Ca-HA-G-Zn) présentent une forte capacité de neutralisation acide. Elle est principalement due au pouvoir tampon du carbonate de calcium résiduel et dans une moindre mesure par celui des phosphates apatitiques [SMI00]. La matrice Ca-HA-P-Zn contient plus de carbonates de

C. Résultats et discussions

calcium que Ca-HA-G-Zn. Son plateau de neutralisation entre un pH de 6 et 8 est alors supérieur : 8 mol H^+ /kg matière sèche contre 5 mol H^+ /kg de matière sèche.

La calcination augmente la stabilité des phosphates de calcium comme cela a déjà été montré dans différents travaux [KRI05, RAM08 ; DIA13]. Pour le zinc, le bénéfice de la calcination est plus nuancé. Pour une température croissante de 105°C à 600°C, la stabilité augmente mais de manière moins prononcée entre 400 et 600°C. Par contre, pour une température de calcination de 800°C, la formation préférentielle d'oxyde de zinc favorise alors sa dissolution dès un pH de 7. De plus, la décarbonatation de la calcite résiduelle présente dans les deux poudres testées (Ca-HA-P-Zn et Ca-HA-G-Zn) entraîne une disponibilité du calcium beaucoup plus important pour des pH supérieurs à 7.

La comparaison des deux matrices (Ca-HA-P-Zn et Ca-HA-G-Zn) montre que la présence de précipité d'hopéite pour Ca-HA-G-Zn, avec un état de cristallisation variable, n'est pas bénéfique à la stabilisation du zinc piégé. Pour la matrice Ca-HA-G-Zn, le relargage de zinc opère dès un pH de 7 contre 4 pour la matrice Ca-HA-P-Zn.

Une calcination à une température supérieure à la température de décarbonatation, ici à 800°C ne permet la stabilisation du zinc. Sa transformation sous forme d'oxyde (ZnO) augmente sa disponibilité aux valeurs de pH acides.

IV. Etude des interactions du catéchol avec des poudres phosphocalciques

Nous avons montré que nos matrices phosphocalciques et apatitiques en particulier sont efficaces pour la rétention de métaux même à l'état de traces en phase aqueuse [BAI07 ; COR08a]. Dans l'optique d'un traitement des eaux, l'impact de la matière organique est un élément indispensable à prendre en considération car sa présence peut interférer dans la capacité d'adsorption de ces matrices [WAN09 ; FER10]. Ce chapitre traite des interactions de nos poudres phosphocalciques avec le catéchol. Le catéchol a été choisi comme molécule modèle représentative de la matière organique majoritairement retrouvée dans les eaux. Après avoir donné quelques éléments pour justifier le choix de cette molécule modèle, une présentation des différents sorbants (poudres) utilisés pour l'étude des interactions sera effectuée. Les résultats obtenus sur l'étude des interactions avec le catéchol seront discutés sous forme d'étude comparative entre 4 poudres minérales testées, afin de mieux appréhender les mécanismes d'interaction mis en jeu.

1) *Choix du catéchol*

Le terme de matière organique naturelle (MON) est généralement utilisé pour désigner l'ensemble des matières organiques issues de la décomposition des végétaux, des animaux et des micro-organismes [ROG10]. Elle possède une grande variété de propriétés et de constituants propres à son milieu naturel. Certains constituants de la MON peuvent être identifiés (acides aminés, protéines, lipides, sucres...), mais compte tenu de son extrême hétérogénéité, ils sont classiquement définis par des critères de solubilité [LOU08]. Aussi, les substances humiques représentent de 70 à 90% de la MON suivant le protocole d'extraction [LOU08]. On peut noter qu'une partie de la MON est présente sous forme dissoute (Matière Organique Dissoute : MOD) dans l'eau. Les eaux naturelles contiennent une grande variété de molécules organiques solubles qui peuvent être classées en deux grandes catégories [ROG10] :

- Petites molécules organiques (poids moléculaire généralement inférieur à 400.10^6 g/mol) et de nature hydrophile (acides carboxyliques, phénols, acides aminés, glucides...)
- Les acides humiques et fulviques (ou substances humiques) : ces deux types de molécules plus lourdes sont solubles dans l'eau : à tout pH pour les acides fulviques (AF) mais seulement pour des pH supérieurs à 3 pour les acides humiques (AH).

Dans les eaux superficielles environ 90% du carbone organique total est sous forme dissoute. Les substances humiques représentent en moyenne 30 à 50% du carbone organique dissous [LEG90]. En général, la fraction fulvique représente toujours la fraction la plus importante. La composition élémentaire moyenne des substances humiques est de 40 à 60% de carbone, 4 à 6% d'hydrogène, 30 à 50% d'oxygène, 0,5 à 2% d'azote, moins de 1% de

C. Résultats et discussions

soufre et de phosphore et jusqu'à 10% de résidu [LEG90]. L'oxygène, principal élément après le carbone est intégré le plus souvent au sein de groupements carboxyles (-COOH), carbonyles (C=O) et hydroxyles (-OH). Ces groupements conditionnent alors les propriétés chimiques des matières humiques avec une grande affinité pour les ions métalliques [GAR04]. En majorité, ce sont les groupements hydroxyles de type phénol et carboxylique qui interviennent dans les interactions [GOS01] :

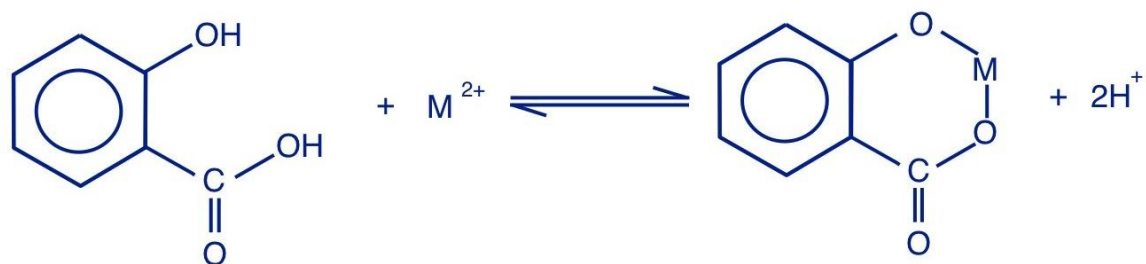


Figure 105 : Interaction des métaux dans un environnement salicylique [GOS01].

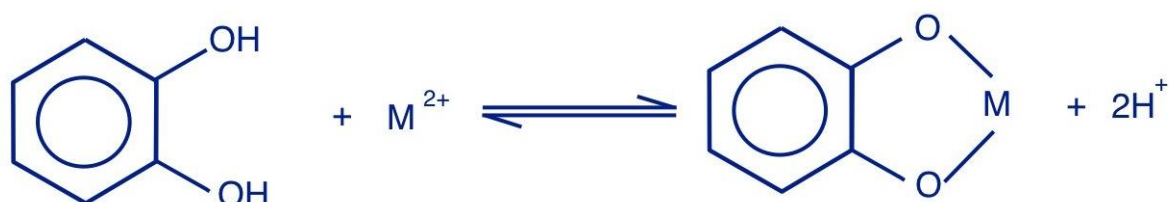


Figure 106 : Interaction des métaux dans un environnement catéchol [GOS01].

Pour notre étude, nous avons sélectionné le catéchol comme molécule modèle. C'est une molécule représentative de la MON qui constitue la part majeure du carbone organique dissous dans les eaux.

2) *Présentation des sorbants poudres*

Pour l'étude des interactions avec le catéchol, nous avons travaillé avec 4 sorbants sous forme de poudre. Il s'agit de notre matrice phosphocalcique Ca-HA-P utilisée précédemment, d'une matrice phosphocalcique (Ca-HA-P-Zn) saturée en zinc et issue d'une de nos expériences de sorption, du carbonate de calcium précipité et enfin d'une matrice phosphocalcique (Ca-HA-P-80) synthétisée à une température de 80°C avec les mêmes réactifs que ceux utilisés pour la synthèse de Ca-HA-P. Pour cette dernière, le chauffage au cours de la réaction de synthèse permet une conversion quasi-complète du carbonate de calcium (environ 94 % de conversion). Il s'agit de s'affranchir de l'effet du CaCO₃ résiduel présent dans notre matrice Ca-HA-P (environ 70 % de conversion), sur les mécanismes d'interaction avec le catéchol. Nous allons maintenant présenter les caractéristiques chimiques, structurales et thermiques de la poudre de Ca-HA-P-80 avant de détailler les caractéristiques physiques et les propriétés de surface des quatre sorbants utilisés.

a) Poudre Ca-HA-P-80

Toutes les analyses ont été réalisées sur la poudre séchée à 105°C après filtration et lavage à l'eau déminéralisée après 48 heures de réaction de synthèse.

i. DRX

La **Figure 107** présente le diffractogramme obtenu pour la poudre Ca-HA-P-80.

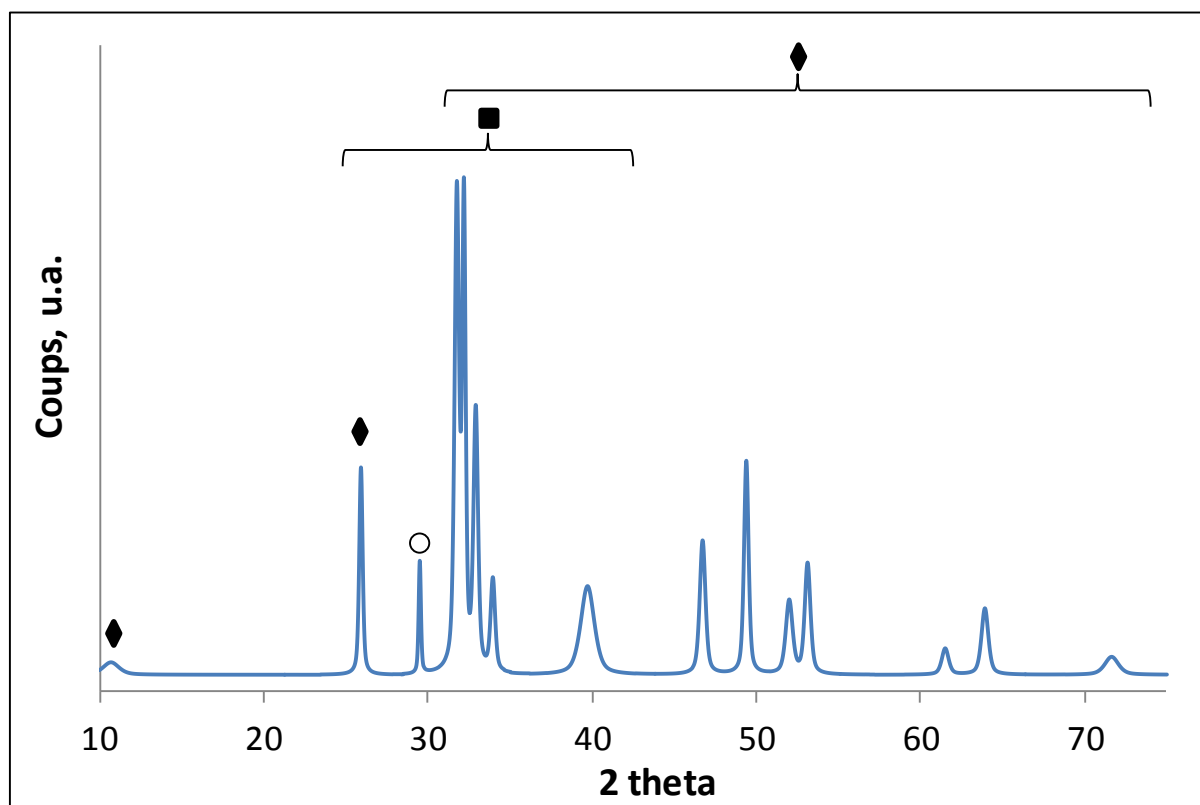


Figure 107 : Diffractogramme de la matrice phosphocalcique Ca-HA-P-80 à 48 h de réaction. Ca-HA (♦), OCP (■), CaCO_3 (○).

La détection de phases révèle la présence de l'hydroxyapatite (réf JCPDS Standard N°01-073-0294). Les pics apparaissent assez fins avec une bonne résolution, signe d'un état de cristallinité meilleur que notre matrice Ca-HA de base (Ca-HA-P). L'hydroxyapatite carbonatée de type B (réf JCPDS Standard N°00-004-0697) et la phase OCP sont ensuite identifiées (réf JCPDS Standard N°01-074-1301). Enfin la phase cristalline calcite est toujours détectée (réf JCPDS Standard N°01-072-1937).

ii. FTIR

La **Figure 108** présente les spectres infrarouges obtenus sur l'échantillon Ca-HA-P-80 séchés à 105°C et calcinés à 1000°C. Les pics à 1410 et 872 cm^{-1} sont attribués aux groupements carbonates (CO_3^{2-}) de la calcite CaCO_3 résiduelle. Le pic à 1460 cm^{-1} est attribué aux groupements CO_3^{2-} caractéristique d'une apatite carbonatée de type B (substitution partielle des groupements phosphates) [ELL94]. Les pics à 3572 - 630 cm^{-1} et 1087 - 1016 -

C. Résultats et discussions

960 – 600 – 560 cm^{-1} sont attribués aux bandes de vibrations caractéristiques respectivement des groupements hydroxyles et phosphates des hydroxyapatites [FOW74].

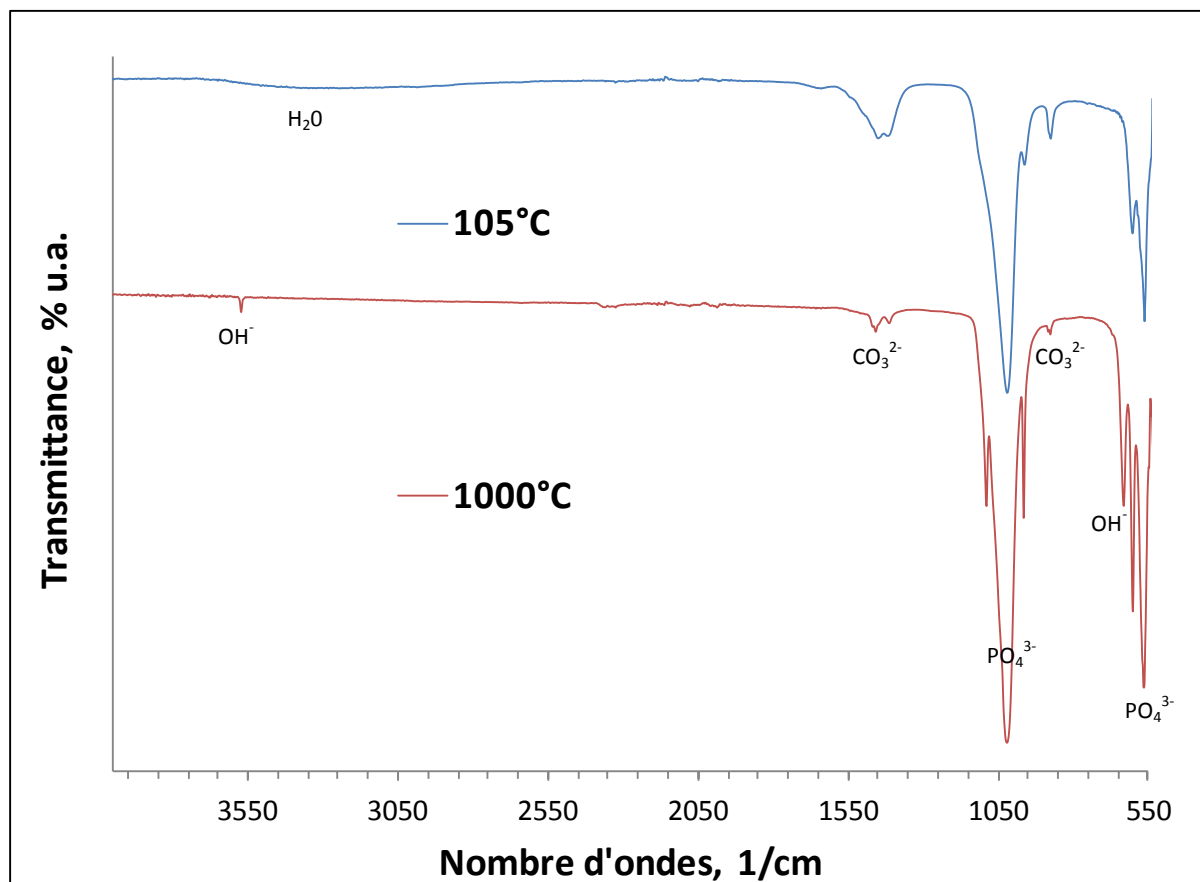


Figure 108 : Spectres infrarouges de Ca-HA-P-80 séchée à 105°C et calcinée à 1000°C.

iii. ICP-AES

L'analyse élémentaire par ICP a été réalisée sur la phase liquide, pour deux temps de réaction de synthèse à 24 et 48 h, et sur la phase solide récupérée à l'arrêt de la réaction (48 h).

Phase liquide

Les concentrations et les taux de conversion en phosphore solubles (χ_p), présents sous formes de phosphates, sont présentés dans le **Tableau 42**. A 48 h de réaction de synthèse, soit à l'arrêt de l'agitation, la conversion en phosphore atteint 95%. Comme attendu, la cinétique chimique est favorisée avec le chauffage de la suspension au cours de la synthèse d'où l'augmentation de la conversion.

C. Résultats et discussions

Tableau 42 : Analyse élémentaire du calcium et phosphore soluble en phase liquide.

Temps de réaction, h	[P], mmol/L	χ_P , %
0	1420	0
24	108	92
48	78	95

Phase solide

La composition élémentaire de la matrice Ca-HA-P-80 est présentée dans le **Tableau 43**. Le rapport atomique Ca/P est supérieur à 1,67, rapport atomique introduit au départ de la réaction de synthèse. Cela s'explique par la conversion incomplète en phosphore soluble, la présence de calcite résiduelle et par la substitution d'une partie des groupements phosphates par des groupements carbonates qui tendent à augmenter le rapport Ca/P (§A.I.2.c.i).

Tableau 43 : Composition élémentaire de Ca-HA-P-80.

	[Ca], mmol/g	[P], mmol/g	[K], mmol/g	Ca/P
Ca-HA-P-80	$9,4 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,0$	$2,05 \pm 0,16$

iv. ATG-DSC

La **Figure 109** présente le résultat d'analyse thermique obtenu par ATG sur la poudre Ca-HA-P-80. La perte de masse due à l'eau résiduelle présente dans l'échantillon est de 1,5% ($T < 100^\circ\text{C}$). Ensuite, entre 100 et 500°C , une perte de masse globale de l'ordre de 5% est attribuée à la perte de l'eau de cristallisation des espèces phosphocalciques hydratées comme OCP ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Enfin, la décarbonatation de la calcite résiduelle (Eq. 46) qui opère entre 550 et 715°C engendre une perte de masse due au départ de CO_2 de l'ordre de 2,5% alors que celle due à la décarbonatation de l'hydroxyapatite carbonatée de type B est de l'ordre 1,9% et se déroule entre 715 et 830°C . La conversion estimée en carbonate de calcium est égale à 94% contre 70% pour la matrice CA-HA-P synthétisée à température ambiante. La perte de masse semble se poursuivre au delà de 1000°C .

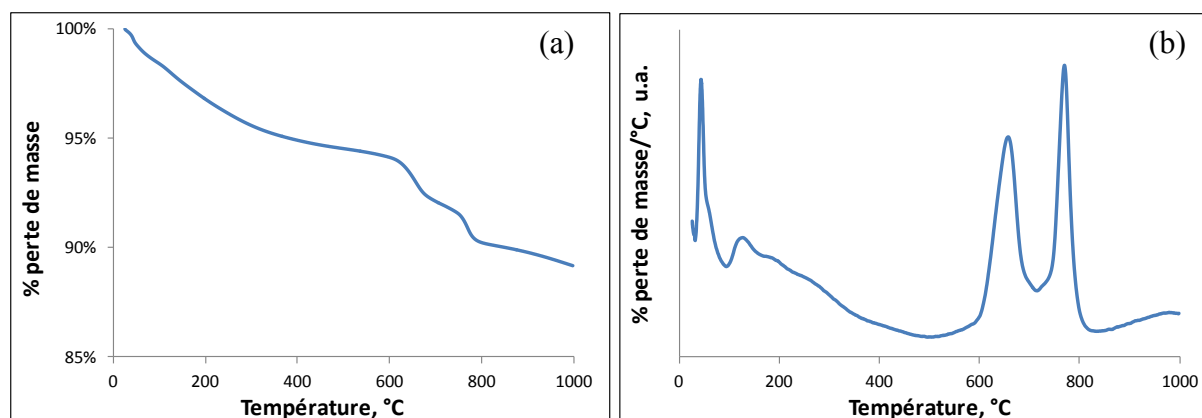


Figure 109 : (a) Courbe thermogravimétrique (TG) et (b) Dérivée de la courbe thermogravimétrique (DTG) du solide Ca-HA-P-80.

C. Résultats et discussions

v. MEB-EDS

Le solide Ca-HA-P-80 a été analysé par MEB et EDS. La **Figure 110** présente la morphologie générale de l'échantillon. Les particules apparaissent assez hétérogènes en taille.

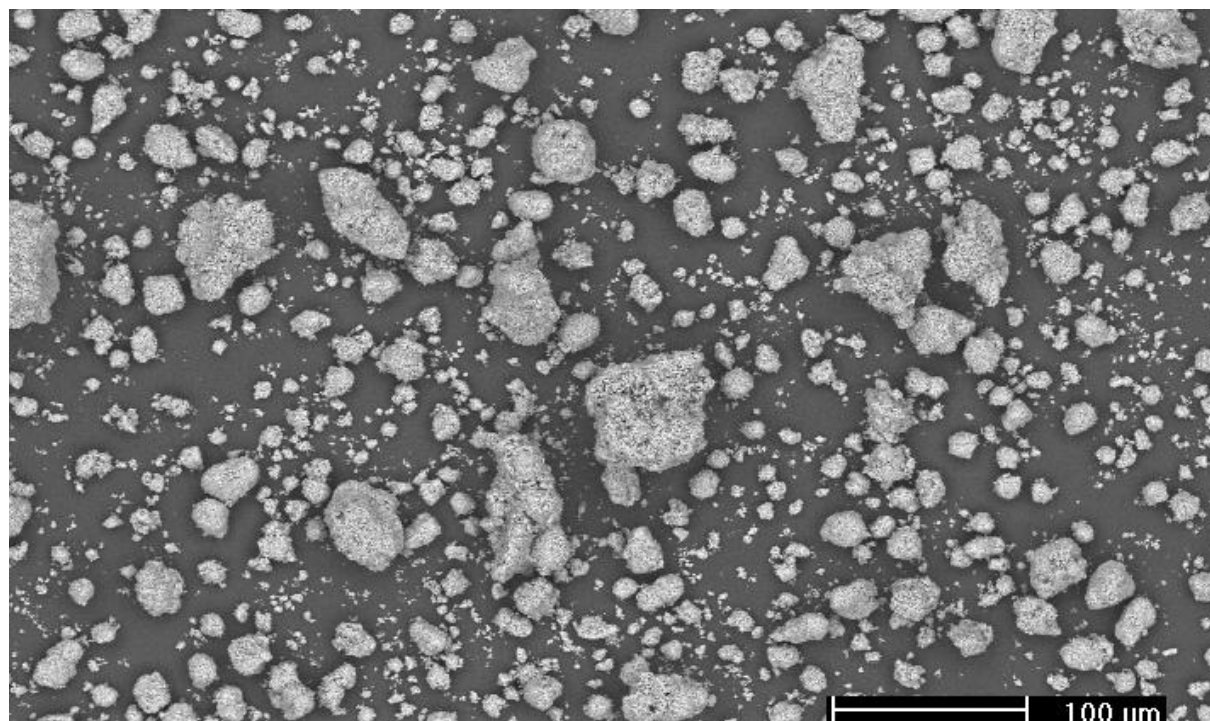


Figure 110 : Clichés MEB d'un échantillon de Ca-HA-P-80 - morphologie générale.

L'analyse EDS présentée sur la **Figure 111** montre des particules avec un rapport atomique Ca/P égal à 1,64. La présence de phosphates de calcium mixtes de type OCP (Ca/P = 1,33) en plus de la phase principale apatitique (Ca/P = 1,67), peut expliquer ce rapport atomique plus faible.

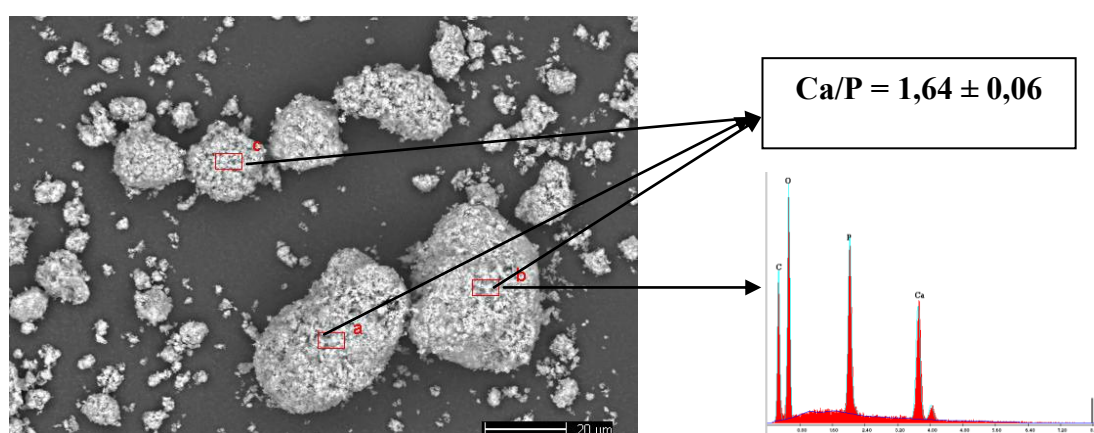


Figure 111 : Clichés MEB d'un échantillon de Ca-HA-P-80 avec analyses EDS.

Un fort grossissement est présenté sur la **Figure 112**. Au niveau structure et état de surface, les particules sont assez homogènes. Les cristaux apparaissent sous forme de feuillets mal organisés. Cette structure se rapproche assez bien d'une morphologie type rose des sables, caractéristique de la phase OCP ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [LEG91]. Cette phase métastable

C. Résultats et discussions

et stade intermédiaire dans la formation d'hydroxyapatite stœchiométrique a été détectée par DRX (§IV.2.a.i). Le cœur des particules serait principalement composé d'hydroxyapatite stœchiométrique et carbonatée et la surface serait composée de phosphates de calcium mixtes et déficitaires [BEN07 ; PAN03].

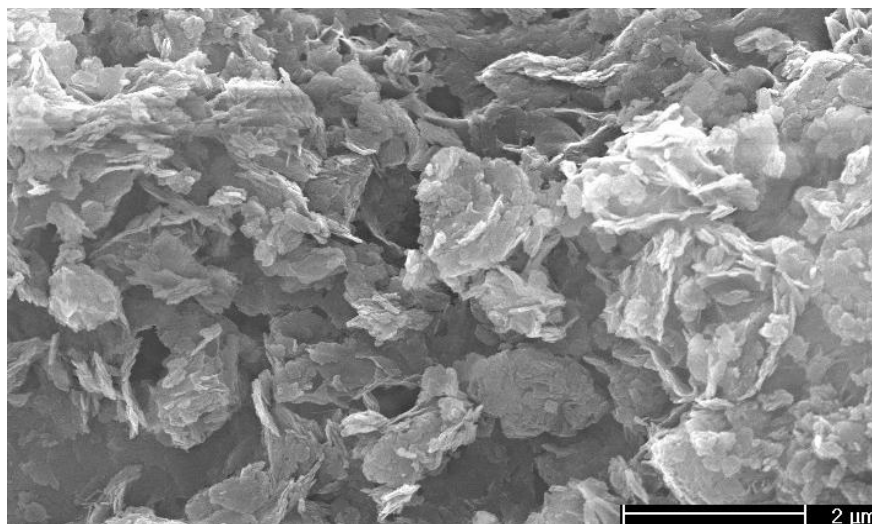


Figure 112 : Clichés MEB d'un échantillon de Ca-HA-P-80 – microstructure/état de surface.

b) Propriétés chimiques et de surfaces des sorbants

i. Produit de solubilité K_s des solides

Le calcul du produit de solubilité des matrices phosphocalciques a été réalisé à partir de l'équation 59 (§C.I.2.d.i). Les concentrations des espèces Ca^{2+} , HPO_4^{2-} et OH^- mesurées en solution après 48 h d'équilibre (0,4 g dans 50 mL) sont répertoriées dans le **Tableau 44**. La quantité d'ions OH^- a été calculée à partir de la mesure du pH ($\text{pH}_{\text{Ca-HA-P-80}} = 9$; $\text{pH}_{\text{Ca-HA-P}} = 9,25$; $\text{pH}_{\text{Ca-HA-P-Zn}} = 8,6$) et celle de calcium et phosphore par analyse élémentaire ICP-AES.

Tableau 44 : Estimation du produit de solubilité des poudres phosphocalciques.

	[P] mol/L	[OH ⁻] mol/L	[Ca ²⁺] mol/L	[Zn ²⁺] mol/L	K_D	K_s
Ca-HA-P	$8,59 \cdot 10^{-6}$	$1,78 \cdot 10^{-5}$	$3,20 \cdot 10^{-4}$	/	$4,47 \cdot 10^{-104}$	$1,78 \cdot 10^{-94}$
Ca-HA-P-Zn	$6,23 \cdot 10^{-6}$	$3,89 \cdot 10^{-6}$	$4,61 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-6}$	$1,37 \cdot 10^{-108}$	$5,43 \cdot 10^{-99}$
Ca-HA-P-80	$7,72 \cdot 10^{-6}$	$9,77 \cdot 10^{-6}$	$2,51 \cdot 10^{-4}$	/	$1,71 \cdot 10^{-107}$	$6,81 \cdot 10^{-98}$

L'estimation du produit de solubilité des différentes matrices phosphocalciques est présentée dans le **Tableau 44**. Le produit de solubilité de la matrice Ca-HA-P-80 ($6,81 \cdot 10^{-98}$) est inférieur à celui de Ca-HA-P synthétisée à température ambiante ($1,78 \cdot 10^{-94}$). L'état de cristallinité plus avancé [OKA81] ainsi que la conversion quasi-complète du CaCO_3 (94% de conversion contre 70% pour Ca-HA-P) peut expliquer la solubilité plus faible. La poudre Ca-

C. Résultats et discussions

HA-P-Zn présente le produit de solubilité le plus faible des trois matrices phosphocalciques ($5,43.10^{-99}$). Le carbonate de calcium précipité utilisé comme réactif dans la synthèse est le plus soluble parmi les 4 poudres minérales (Ks à 20°C de $1,93.10^{-8}$ - *Calcium Carbonate Précipité, Fisher Chemical*).

ii. pH_{pzc}

La **Figure 113** présente l'évolution du pH de solutions électrolytiques de 50 mL de nitrate de potassium KNO_3 à 0,01 M après une mise en contact avec 0,15 g de chaque poudre. La valeur de pH_{pzc} déterminée pour la matrice Ca-HA-P-80 est équivalente à notre matrice Ca-HA-P de base, de l'ordre de 9,5. La matrice Ca-HA-P-Zn présente un pH_{pzc} de 8,9 et pour le $CaCO_3$ il est d'environ 10,8. Le pH_{pzc} de $CaCO_3$ est variable suivant la pression partielle de CO_2 à l'équilibre et situe généralement entre 8,5 et 11 [MOU03 ; SOM67].

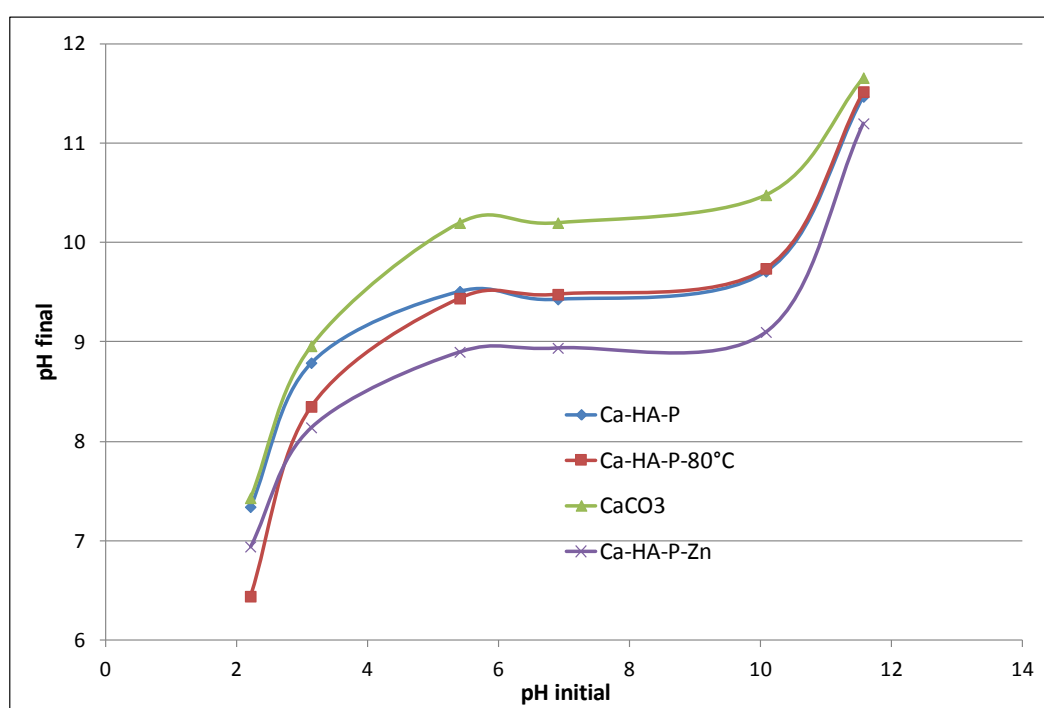


Figure 113 : Evolution du pH initial en fonction du pH final d'une solution de KNO_3 après mise à l'équilibre avec Ca-HA-P, Ca-HA-80°C, Ca-HA-P-Zn ou $CaCO_3$.

d) Caractérisation physiques des solides

i. Distribution granulométrique

Le **Tableau 45** regroupe les diamètres caractéristiques granulométriques des différents sorbants poudres utilisés pour l'étude des interactions avec le catéchol.

C. Résultats et discussions

Tableau 45 : Diamètres caractéristiques des sorbants poudres Ca-HA-P, Ca-HA-P-Zn, Ca-HA-P-80 et CaCO₃.

	d10, μm	d50, μm	d90, μm
Ca-HA-P	6,5	29,0	94,6
Ca-HA-P-Zn	6,7	23,0	85,3
Ca-HA-P-80	4,9	28,9	235,4
CaCO₃	12,6	23,6	43,6

Les valeurs du diamètre médian d50 des différentes poudres sont comprises entre 23 et 29 μm . Le carbonate de calcium précipité (CaCO₃) présente une distribution monomodale resserrée (**Figure 37**, §C.I.2.b.i) alors que les différentes matrices phosphocalciques ont des distributions multimodales avec la présence de très fines particules ($< 1 \mu\text{m}$). En particulier, la poudre Ca-HA-P-80 présente une distribution tri-modale élargie avec des tailles de particules comprises entre 0,3 et 450 μm (**Figure 114**). Sous l'effet thermique pendant la synthèse, le phénomène d'agglomération a été plus important pour ce solide.

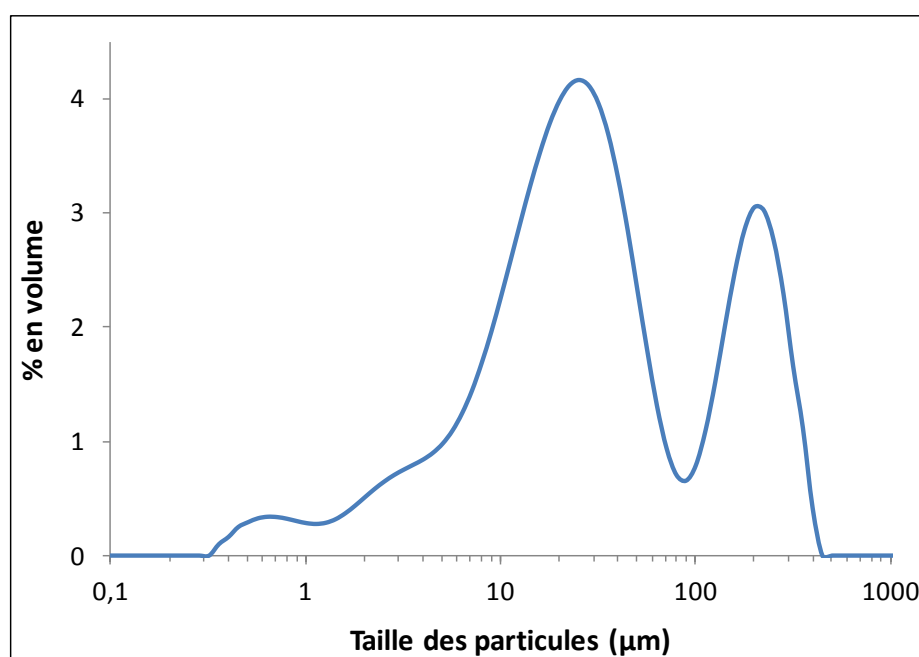


Figure 114 : Distribution granulométrique en volume de la poudre Ca-HA-P-80 ; taille des particules en échelle logarithmique.

ii. Surface spécifique

Les valeurs des surfaces spécifiques des poudres sont répertoriées dans le **Tableau 46**. La surface spécifique de Ca-HA-P (145 m²/g) diminue après sorption du zinc (123 m²/g). Cette diminution peut être attribuée à la sorption du zinc sur des sites actifs du sorbant (formation d'un phosphate moins soluble et plus cristallin), au phénomène de diffusion

C. Résultats et discussions

intraparticulaire ou encore au phénomène de frittage en phase liquide (mûrissement d'Ostwald). La surface spécifique de la poudre Ca-HA-P-80 est égale à 66 m²/g. Cette poudre apparaît mieux cristallisée que la poudre Ca-HA-P. Le carbonate de calcium précipité a une surface spécifique faible de l'ordre de 2 m²/g.

Tableau 46 : Surface spécifique des poudres Ca-HA-P, Ca-HA-P-Zn, Ca-HA-P-80 et CaCO₃.

Poudres	Surface spécifique, m ² /g
Ca-HA-P	145
Ca-HA-P-Zn	123
Ca-HA-P-80	66
CaCO ₃	2

iii. Densité

Les valeurs de masse volumiques vraies des poudres sont répertoriées dans le **Tableau 47**. La densité augmente après sorption du zinc puisque le zinc possède une masse molaire plus grande que celle du calcium (65,4 contre 40,1 g/mol). La poudre Ca-HA-P-80 est plus dense que Ca-HA-P (2,61 g/cm³) avec une valeur de 2,79 cm³/g. Cette densification de la poudre Ca-HA synthétisée à 80°C apparaît cohérente avec le meilleur état de cristallinité observé par DRX.

Tableau 47 : Masse volumique vraie des poudres Ca-HA-P, Ca-HA-P-Zn, Ca-HA-P-80 et CaCO₃.

Poudres	Masse volumique vraie, g/cm ³
Ca-HA-P	2,61
Ca-HA-P-Zn	2,84
Ca-HA-P-80	2,79
CaCO ₃	2,61

3) Résultats de sorption du catéchol

Les résultats sur l'étude des interactions de nos matrices minérales avec le catéchol sont présentés sous forme d'histogramme avec le pourcentage de matière organique restant en solution. Il s'agit soit de la concentration restante en catéchol suivie par chromatographie

C. Résultats et discussions

liquide (CLHP), soit de la concentration en carbone organique totale restante en solution suivie par COT-mètre (COT). Cette valeur de COT représente la quantité de carbone organique soluble sous forme de catéchol n'ayant pas réagit, tout comme d'éventuels intermédiaires formés au cours de la sorption. Les concentrations de catéchol utilisées pour l'étude des interactions avec nos matrices minérales a été fixée à 100 et 1000 ppm et les doses de sorbant à 5, 0,5 et 0,1 g/L (§B.II.2). Les résultats présentés sont issus d'expériences pour un temps de contact solide-liquide égal à 2 h.

a) Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale en catéchol a été évalué pour une concentration de 1000 et 100 ppm. La concentration initiale fournit une importante force motrice pour surpasser les limitations dues au transfert de masse du catéchol entre la phase aqueuse et solide [ALZ09 ; LIN09]. La **Figure 115** présente les résultats sur la sorption du catéchol pour une concentration initiale de 1000 ppm en catéchol.

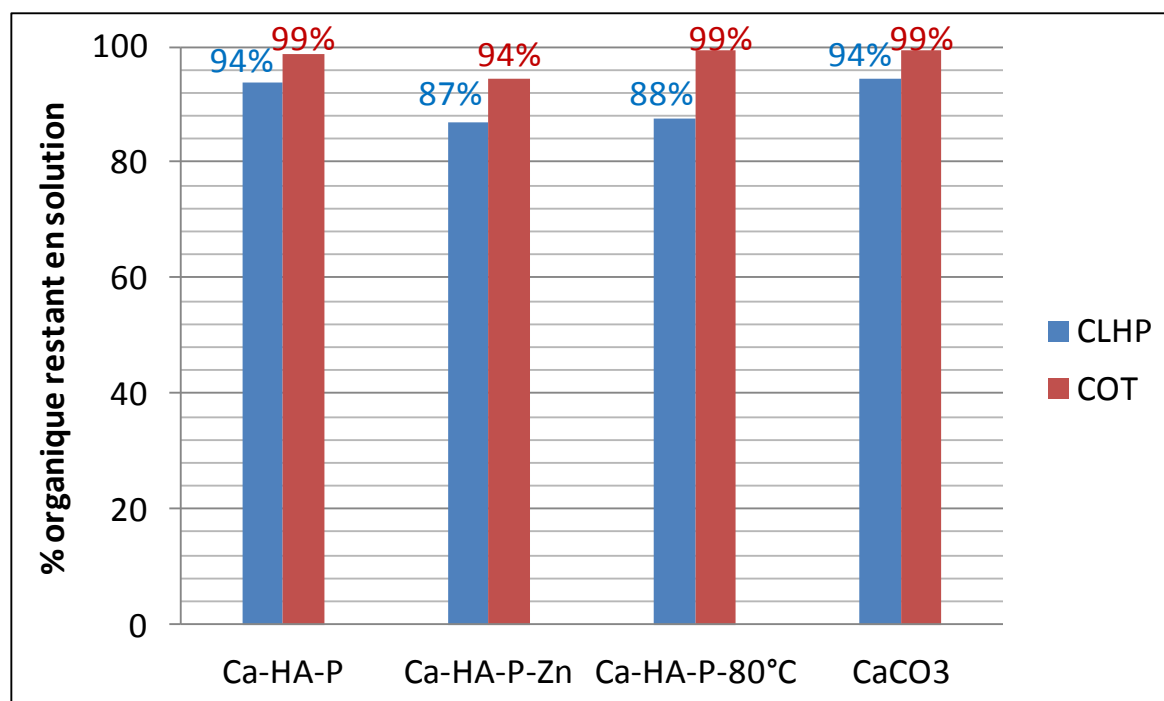


Figure 115 : Résultats sur la sorption du catéchol – $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 1000 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 5 \text{ g/L}$.

Tout d'abord, on peut observer une différence entre la quantité de carbone organique restante en solution et celle de catéchol. Le pourcentage de carbone organique est toujours supérieure à celui du catéchol. Une partie du catéchol est dégradée au cours de la réaction mais n'est pas nécessairement fixée sur la phase solide. Globalement, l'affinité du catéchol pour nos matrices minérales apparaît relativement faible (de l'ordre de 1 à 8 $\text{mg}^{\text{C}}/\text{g}^{\text{solide}}$). En comparaison, pour une matrice granulaire de charbon activé, les quantités maximales de catéchol fixées sont de l'ordre 92 $\text{mg}^{\text{C}}/\text{g}^{\text{solide}}$ [KUM03]. Les quantités de carbone organique fixées ici sont comprises entre 1 et 2 $\text{mg}^{\text{C}}/\text{g}^{\text{solide}}$ pour Ca-HA-P, Ca-HA-P-80 et CaCO₃.

C. Résultats et discussions

Toutefois, le dopage par du zinc d'une surface minérale phosphocalcique semble améliorer l'affinité entre les deux ($8 \text{ mg}^{\text{C}}/\text{g}^{\text{solide}}$).

La **Figure 116** présente l'évolution du pH au cours de la sorption du catéchol pour chaque matrice minérale. Le pH de la solution initiale de catéchol (1000 ppm) est acide de l'ordre de 5,2. Au cours des premières minutes, le pH augmente rapidement ceci étant dû au pouvoir tampon du CaCO_3 et/ou des phosphates apatitiques. On peut constater que pour la matrice Ca-HA-P-Zn, le pH maximum atteint est le plus faible parmi tous les sorbants (environ 7,7). La plus haute réactivité de Ca-HA-P-Zn ne peut pas s'expliquer par le pH. En effet, un pH basique ($\text{pH} > 9$) [LEB07] favoriserait les réactions de dégradation du catéchol. Il y a donc bien un effet bénéfique de la présence de zinc en surface des particules de Ca-HA sur la rétention du catéchol.

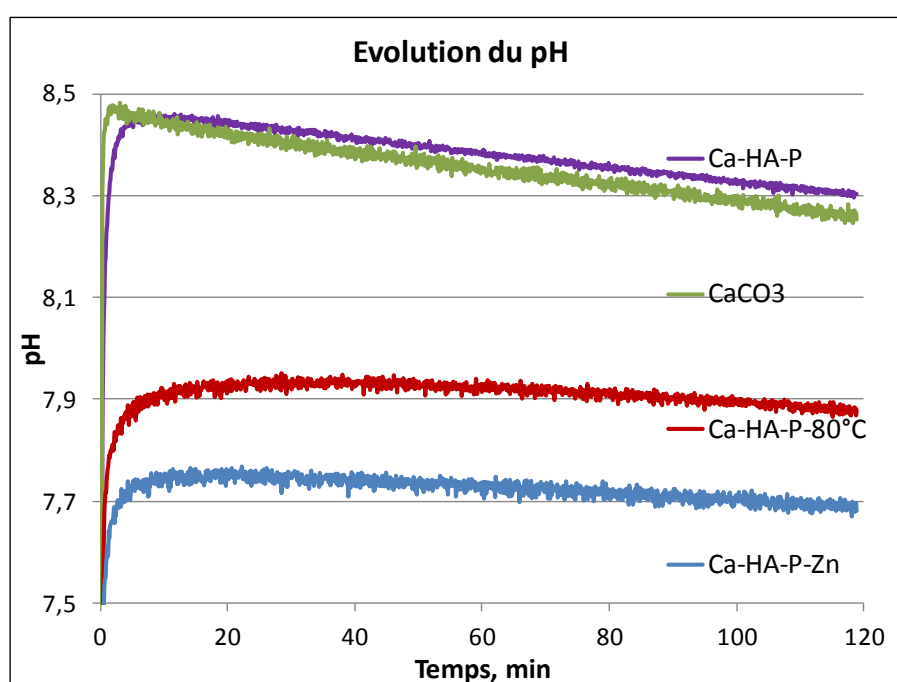


Figure 116 : Evolution du pH au cours de la sorption du catéchol - $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 1000 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 5 \text{ g/L}$.

La **Figure 117** présente les résultats pour la rétention du catéchol pour une concentration initiale de 100 ppm. La tendance est similaire à l'expérience de sorption à 1000 ppm, la quantité de carbone organique est toujours supérieure à celle de catéchol, avec une dégradation partielle du catéchol qui peut être induite par les pH basiques atteints au cours de la sorption (**Figure 118**) [LEB07]. La matrice Ca-HA-P-Zn est la plus réactive vis à vis du catéchol avec une rétention de l'ordre de $15 \text{ mg}^{\text{C}}/\text{g}^{\text{solide}}$. La fixation de carbone organique par la matrice phosphocalcique Ca-HA-P est de l'ordre de $6 \text{ mg}^{\text{C}}/\text{g}^{\text{solide}}$. Pour les deux autres matrices, la fixation est inférieure à $1 \text{ mg}^{\text{C}}/\text{g}^{\text{solide}}$. En particulier, le solide Ca-HA-P-80 contenant principalement les phases apatitiques (Ca-HA, OCP et Ca-HA carbonatée) est trouvé le moins actif pour la dégradation et la rétention du catéchol.

C. Résultats et discussions

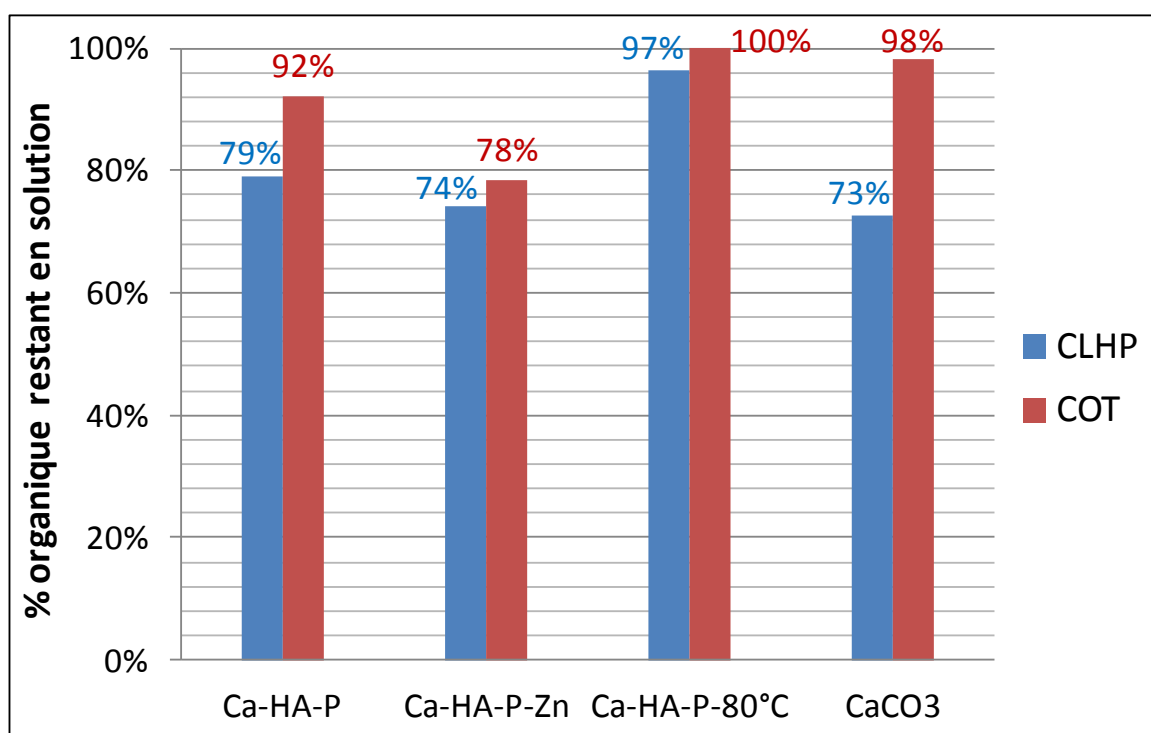


Figure 117 : Résultats sur la sorption du catéchol – $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 100 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 5 \text{ g/L}$.

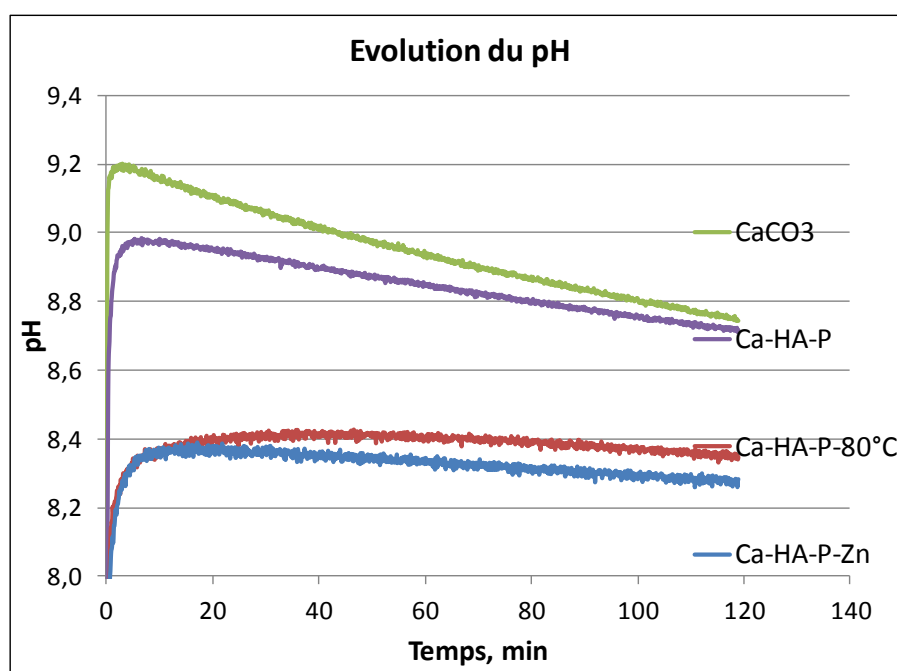


Figure 118 : Evolution du pH au cours de la sorption du catéchol - $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 100 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 5 \text{ g/L}$.

Pour vérifier la répartition du carbone organique entre la phase solide et liquide, l'analyse des solides récupérés après 2 h de contact avec une solution de catéchol de concentration initiale de 100 ppm a été effectuée. Le **Tableau 48** regroupe les résultats du COT obtenus sur la phase solide et liquide. On peut constater que le bilan fait sur le carbone

C. Résultats et discussions

organique est d'environ 100%. Il n'y a donc pas de dégradation ou d'oxydation du catéchol au stade ultime (transformation en H₂O et CO₂).

Tableau 48 : Bilan avec COT solide.

Sorbants	% Carbone Organique		
	<i>COT Liquide (L)</i>	<i>COT Solide (S)</i>	$\Sigma (L+S)$
<i>Ca-HA-P</i>	92,0 ± 0,2	8,5 ± 0,5	100,5 ± 0,5
<i>Ca-HA-P-Zn</i>	78,4 ± 1,4	22,2 ± 0,7	100,6 ± 1,6
<i>Ca-HA-P-80°C</i>	99,5 ± 0,8	0,3 ± 0,1	99,8 ± 0,8
<i>CaCO₃</i>	98,3 ± 0,2	1,8 ± 0,2	100,1 ± 0,3

Dans la littérature, les principaux intermédiaires de dégradation du catéchol sont la quinone puis après ouverture du cycle aromatique, des acides aliphatiques carboxyliques (acide muconique, maléique, oxalique...) [LEB07 ; WEI06]. Il peut également se former des produits de dégradation polymériques [HSU07] (**Figure 120**). L'oxydation du catéchol et du phénol donne en général par couplage des produits complexes souvent colorés, de structure mal définie. Dans notre cas, les poudres récupérées sont colorées (**Figure 119**). Cette coloration est caractéristique de produit de type quinone ou polymériques. Ces produits de dégradation peuvent se retrouver à la surface des particules soit par précipitation (support), soit par dégradation du catéchol initialement fixé par complexation avec le calcium de surface (sphère interne et/ou externe) [MCB87 ; MCB88b ; LEB07].

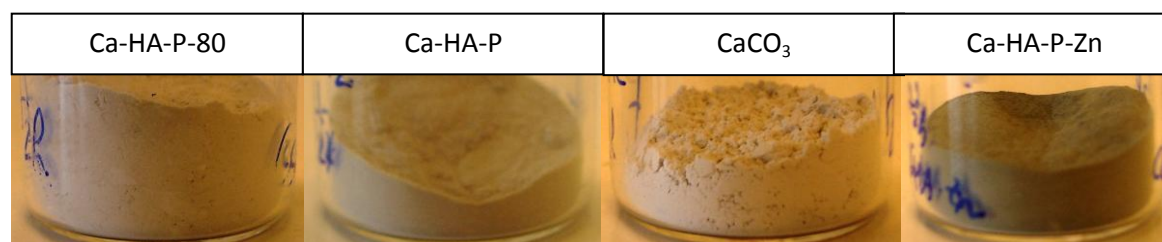


Figure 119 : Photos des solides récupérés après contact avec une solution de catéchol.

C. Résultats et discussions

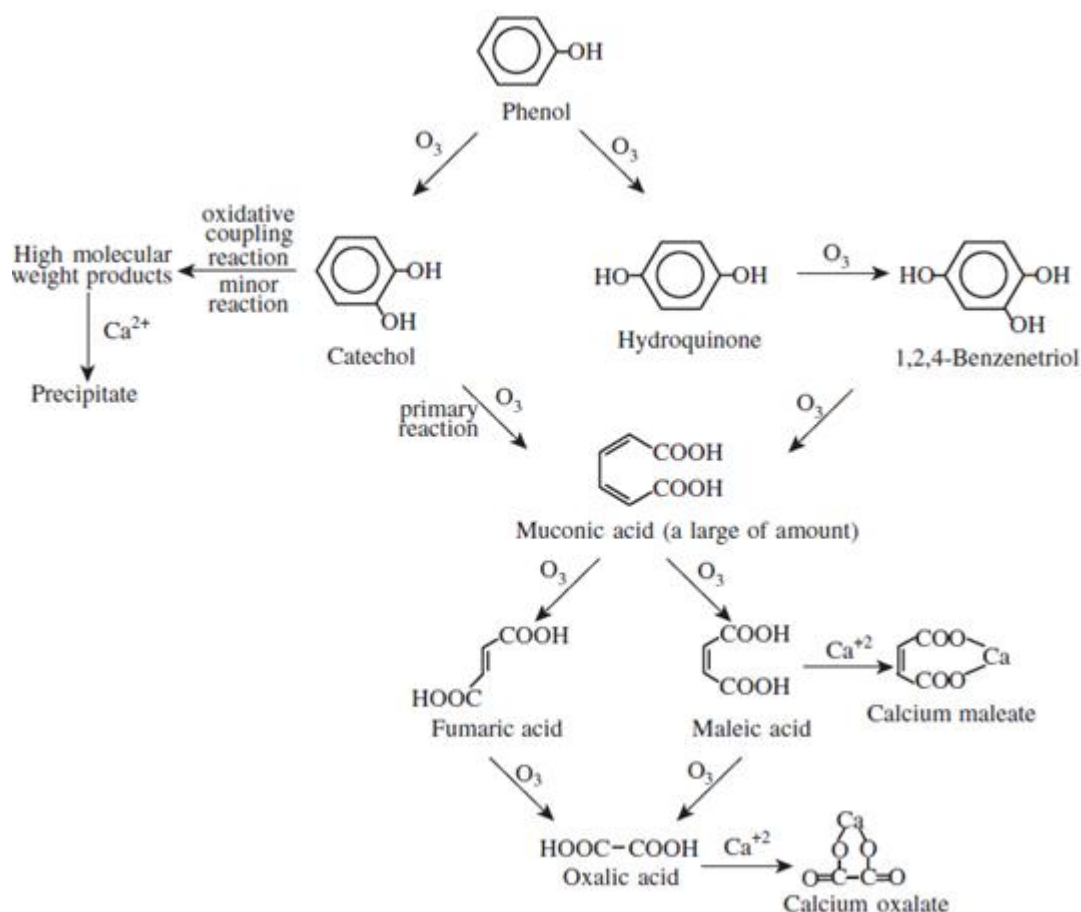


Figure 120 : Mécanisme réactionnel de l’ozonation du phénol en présence de Ca^{2+} [HSU07].

Le catéchol est un des principaux produits de dégradation dans l’oxydation du phénol. D’après Hsu et al. [HSU07] qui ont étudié les mécanismes réactionnels de l’ozonation du phénol, la présence de calcium en solution favoriserait sa dégradation par effet de précipitation. La formation de pont calcique entrainerait la polymérisation de produits à haut poids moléculaire ou la précipitation de composés de type oxalate de calcium (**Figure 120**).

Aussi, nous avons mesuré la concentration de calcium passée en phase aqueuse. La **Figure 121** présente les résultats de mesure élémentaire du calcium et du zinc en solution après 2 h de réaction solide-liquide. On peut constater que la concentration en calcium en solution suit la même tendance que les produits de solubilité des solides, c’est à dire augmente avec le produit de solubilité (**Tableau 44**). Le carbonate de calcium précipité qui a le produit de solubilité le plus élevé parmi les quatre solides testés, présente effectivement la concentration de calcium en phase aqueuse la plus élevée. La présence de calcium dans la phase liquide est principalement due à la dissolution partielle des minéraux induits par le pH initial acide de la solution de catéchol. La dégradation du catéchol observée sur la **Figure 117** semble favorisée par la présence de calcium soluble. La fixation du COT est très peu effective dans le cas du CaCO_3 (98% COT restant en solution) mais elle est supérieure avec l’utilisation de phosphate de calcium apatitique Ca-HA (92% COT restant en solution). De plus, on peut

C. Résultats et discussions

constater sur la **Tableau 49** que la majorité du calcium ajoutée dans le système reste sous forme solide.

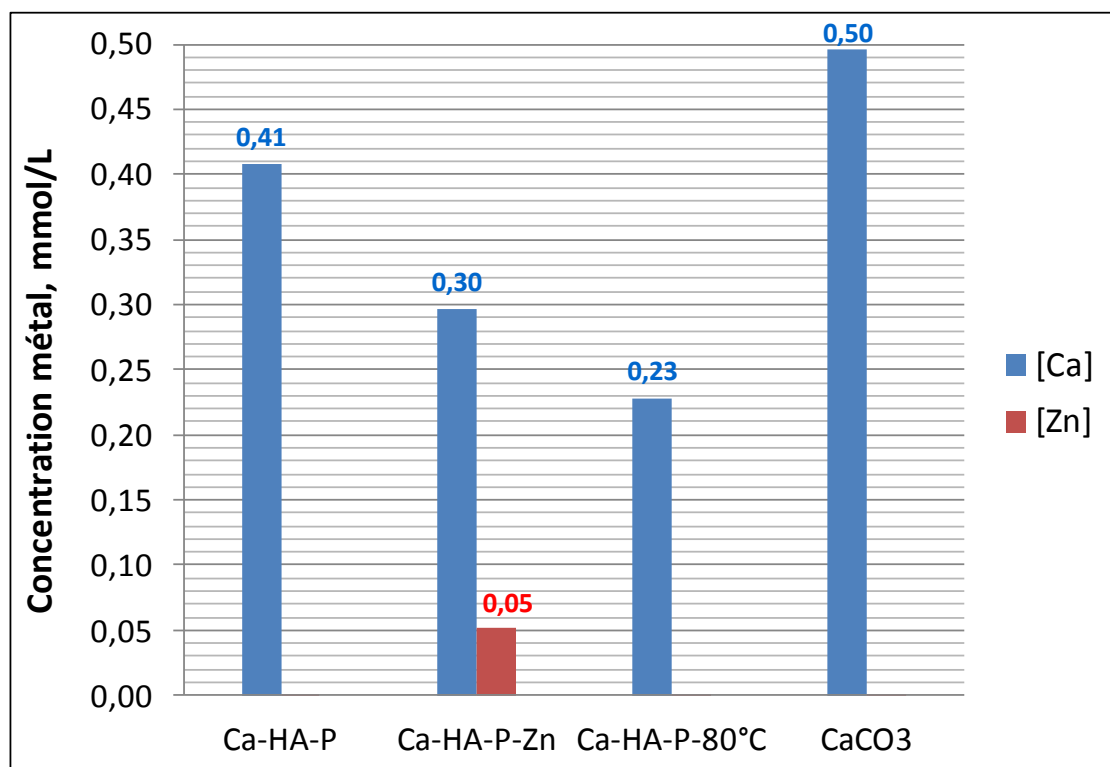


Figure 121 : Analyse élémentaire du filtrat ($0,45 \mu\text{m}$) à 2 h de réaction - $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 100 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 5 \text{ g/L}$.

Tableau 49 : Répartition du calcium et du zinc entre la phase liquide et solide - $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 100 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 5 \text{ g/L}$.

	Répartition du calcium, %		Répartition du zinc, %	
	<i>Liquide</i>	<i>Solide</i>	<i>Liquide</i>	<i>Solide</i>
Ca-HA-P	1,0	99,0	/	/
Ca-HA-P-Zn	0,8	99,2	0,9	99,1
Ca-HA-P-80	0,6	99,4	/	/
CaCO3	1,0	99,0	/	/

b) Influence de la quantité de sorbant

L'étude de l'influence de la quantité de sorbant pour une concentration initiale en catéchol de 100 ppm a été effectuée. Les résultats obtenus pour une quantité de sorbant égale à 0,5 et 0,1 g/L sont présentés sur les **Figure 122** et **Figure 124**. On peut constater que le pourcentage de carbone organique restant en solution augmente lorsqu'on diminue la quantité de solide ajoutée. Pour une dose de 0,5 g/L (**Figure 122**), seule l'utilisation des matrices

C. Résultats et discussions

phosphocalciques Ca-HA-P et Ca-HA-P-Zn entraîne une diminution du COT (environ 2%). L'utilisation des matrices CaCO_3 et Ca-HA-P entraîne les plus fortes dégradation du catéchol (respectivement 25 et 21%). Cette plus forte dégradation du catéchol est induite par la solubilité plus élevée de ces deux matrices engendrant des quantités de calcium soluble plus importante mais également par l'effet du pH (**Figure 123**). En effet, pour ces deux matrices on atteint les pH les plus basiques au cours de la réaction ($\text{pH} > 8,5$).

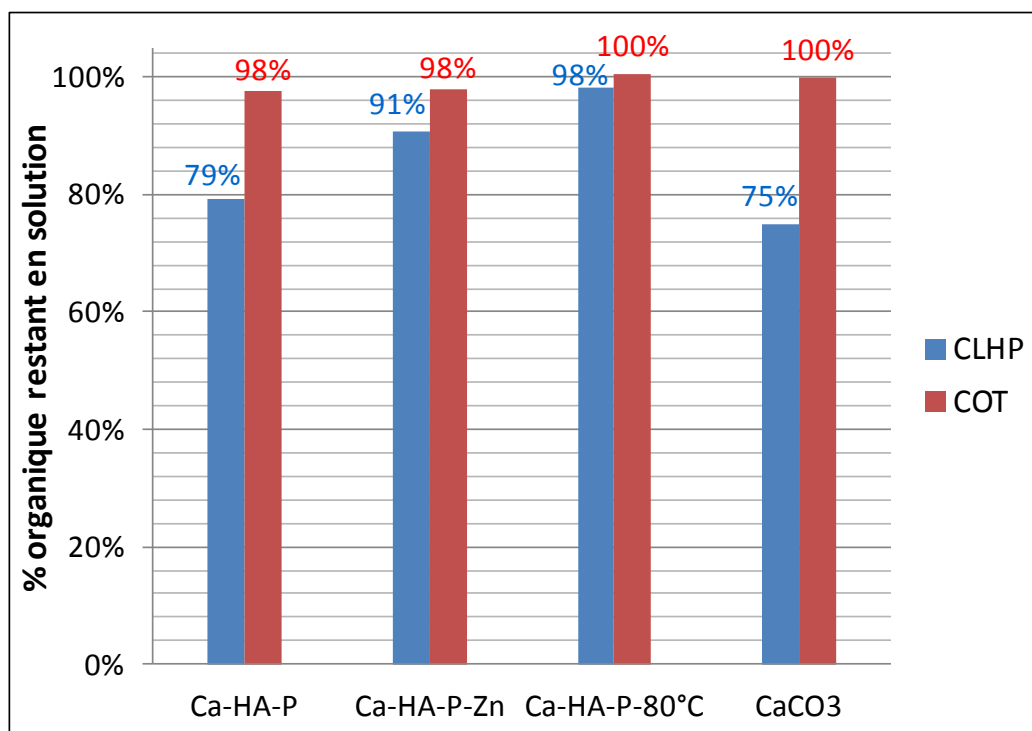


Figure 122 : Résultats sur la sorption du catéchol – $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 100 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 0,5 \text{ g/L}$.

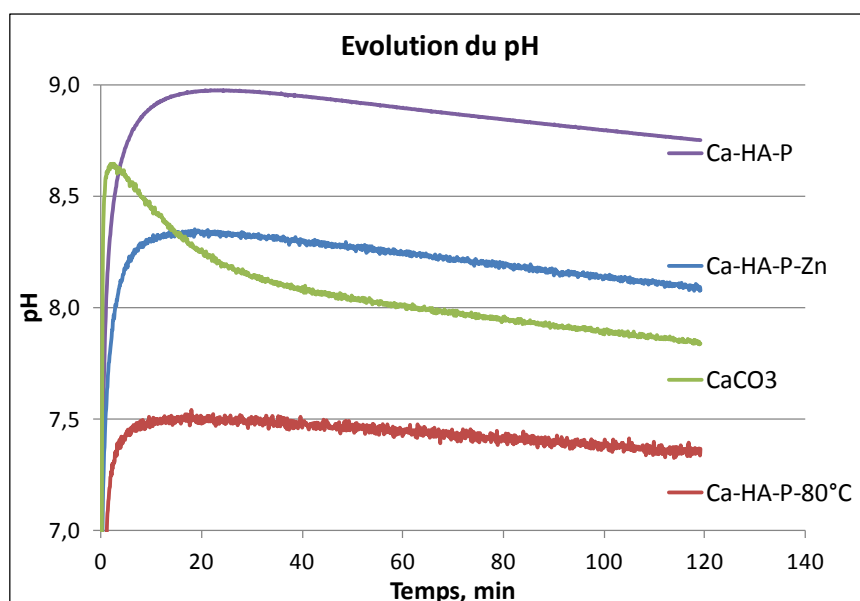


Figure 123 : Evolution du pH au cours de la sorption du catéchol - $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 100 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 0,5 \text{ g/L}$.

C. Résultats et discussions

Pour une dose de sorbant de 0,1 g/L, il n'y a plus d'élimination significative de COT pour tous les solides. Le pourcentage de carbone organique restant en solution est de 100% (**Figure 124**). Le CaCO_3 puis la matrice Ca-HA-P présente toujours des dégradations de la molécule de catéchol les plus avancées (79 et 93% respectivement de catéchol restant en solution) due à leurs dissolutions partielles et aux pH supérieures atteints. Toutefois, compte tenu de la quantité de sorbant moins importante introduite dans le système, le pouvoir tampon des solides est plus faible. Les pH atteints au cours la réaction sont tous inférieurs à 8 (**Figure 125**).

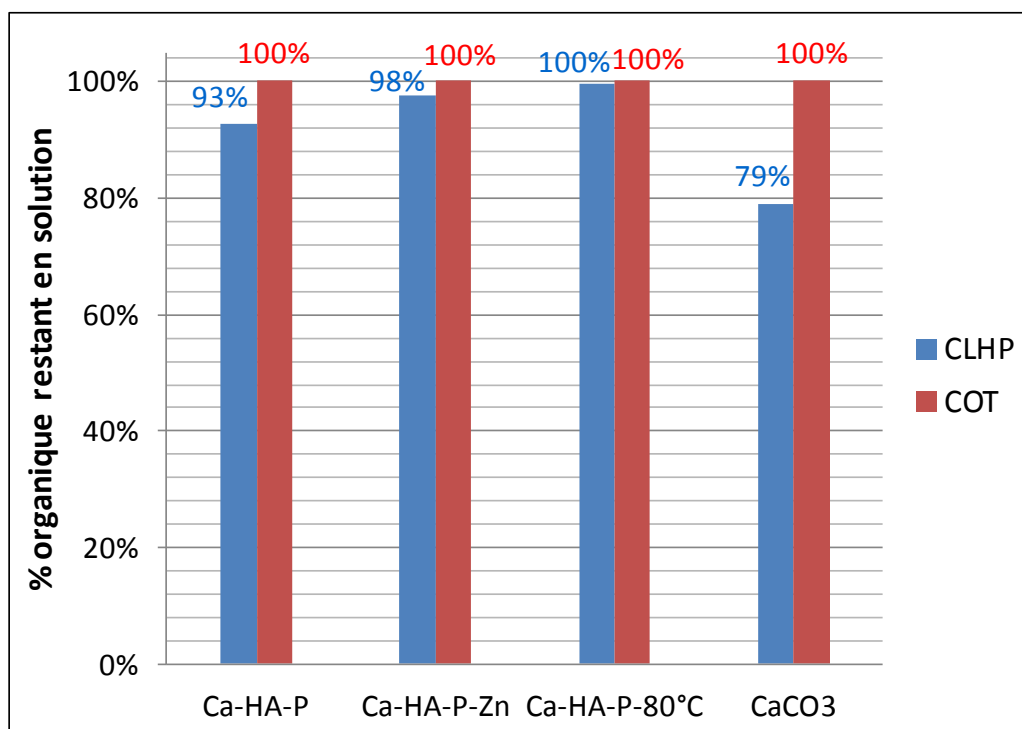


Figure 124 : Résultats sur la sorption du catéchol – $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 100 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 0,1 \text{ g/L}$.

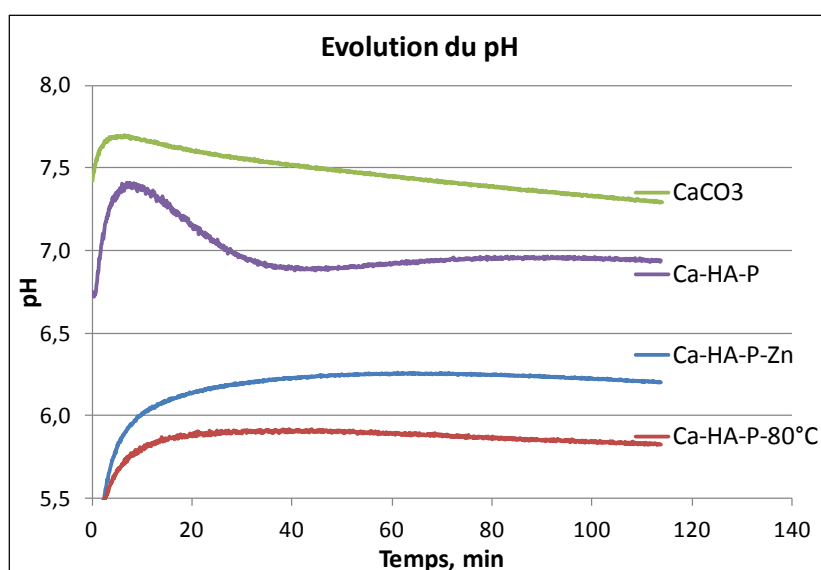


Figure 125 : Evolution du pH au cours de la sorption du catéchol - $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 100 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 0,1 \text{ g/L}$.

C. Résultats et discussions

L'analyse élémentaire des filtrats après 2 h de réaction montre que c'est bien l'utilisation du CaCO_3 puis de Ca-HA-P qui entraîne les relargages en calcium soluble les plus importants (**Figure 126**). Le calcium présent en solution favorise alors la dégradation du catéchol. Dans le cas de la matrice Ca-HA-P-Zn, 0,02 mM de zinc passe en solution. Le **Tableau 50** montre la répartition du calcium et du zinc entre la phase solide et liquide.

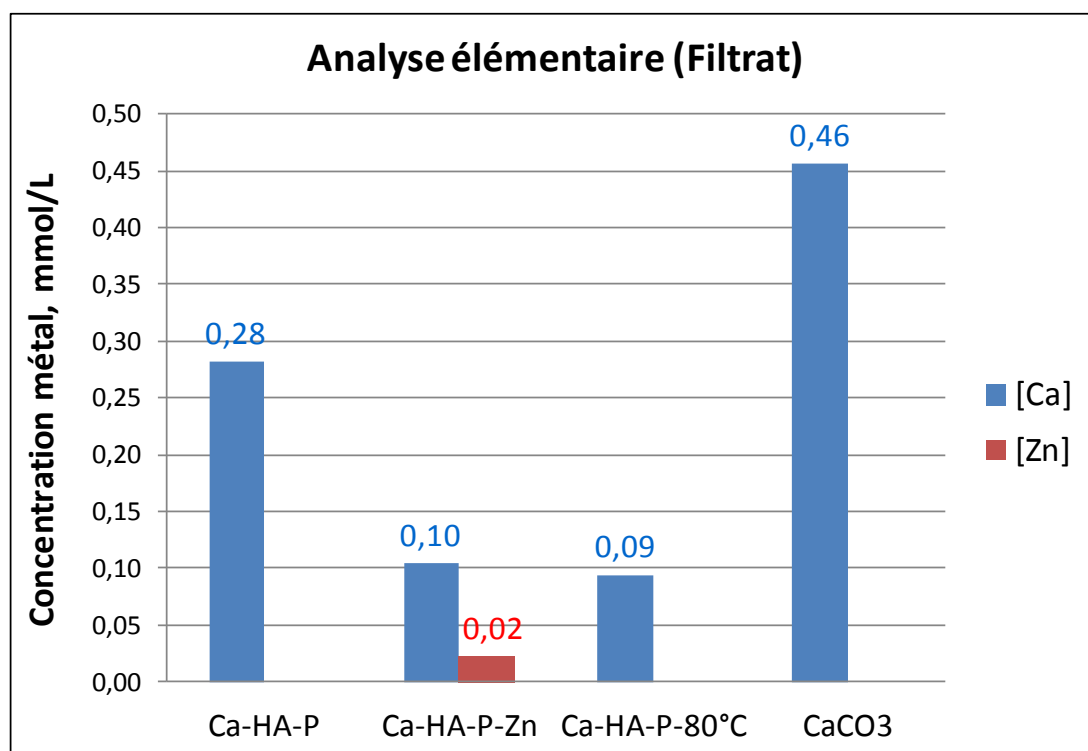


Figure 126 : Analyse élémentaire du filtrat (0,45 μm) à 2 h de réaction - $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 100 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 0,1 \text{ g/L}$.

Tableau 50 : Répartition du calcium et du zinc entre la phase liquide et solide - $[\text{Catéchol}]_{\text{initiale}} = 100 \text{ ppm}$, $[\text{Sorbant}] = 0,1 \text{ g/L}$.

	Répartition du calcium, %		Répartition du zinc, %	
	<i>Liquide</i>	<i>Solide</i>	<i>Liquide</i>	<i>Solide</i>
Ca-HA-P	33,8	66,2	/	/
Ca-HA-P-Zn	14,7	85,3	19,5	80,5
Ca-HA-P-80	12,2	87,8	/	/
CaCO3	45,6	54,4	/	/

c) Essais à blanc

Suite aux résultats obtenus sur la rétention de catéchol par divers matrices minérales, il apparaît que la présence de calcium en solution, ainsi que le pH sont des facteurs déterminants

C. Résultats et discussions

dans les mécanismes d'interactions. Aussi, nous avons décidé de réaliser des essais à blanc (en l'absence de solide) à pH constant en présence ou non de sels solubles (sels de Ca ou de Zn).

La solution tampon utilisée au laboratoire est une solution de TRIS (trishydroxyméthylaminométhane, $C_4H_{11}NO_3$) de concentration 0,2 M titrée avec une solution de HNO_3 (7,8 M) pour obtenir un pH de 8,5 [FEE80]. Des essais avec une concentration initiale de catéchol de 100 ppm, en l'absence ou en présence de sels de nitrate de calcium ou de zinc ont été effectués. Le système est agité pendant 2 h afin d'être dans les mêmes conditions que pour l'étude. La concentration des différents sels introduits dans le système a été fixée à 0,9 mM, soit un rapport molaire métal-ligand 1:1 puisque la concentration en catéchol est égale à 100 ppm (soit 0,9 mM).

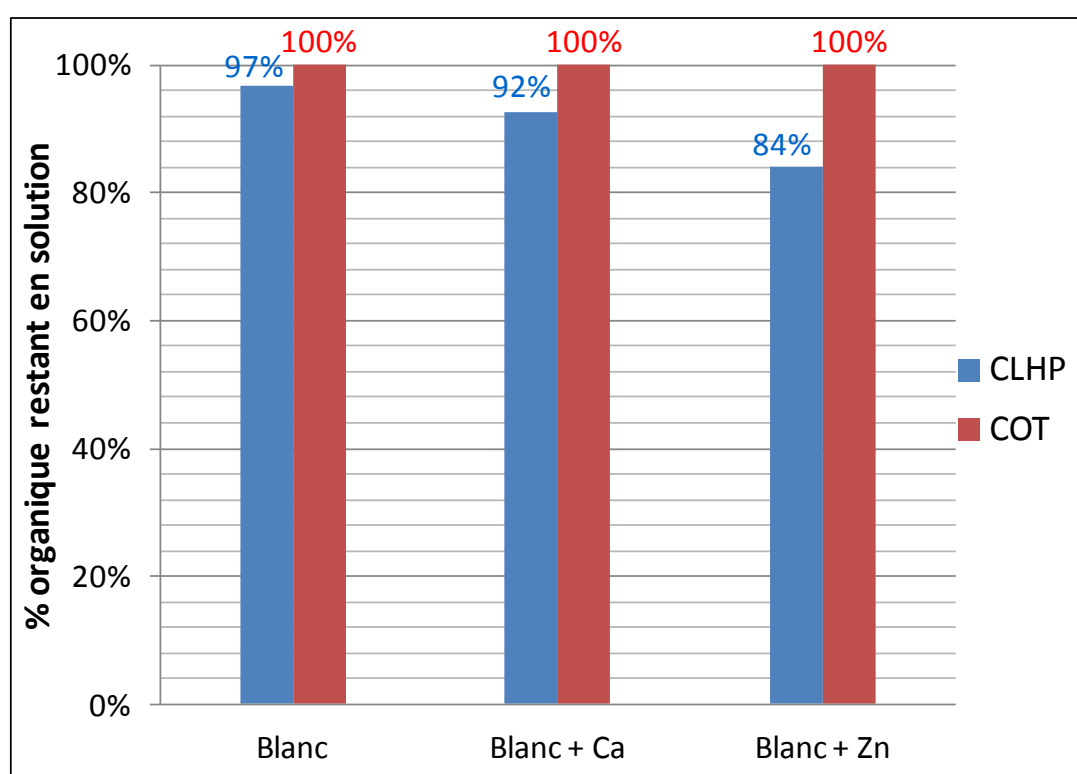


Figure 127 : Résultats sur la sorption du catéchol – $[Catéchol]_{initiale} = 100$ ppm, Tampon TRIS- HNO_3 (pH = $8,5 \pm 0,1$).

Les résultats sont présentés sur la **Figure 127**. On peut constater que pour un pH constant de 8,5, la dégradation du catéchol est effective (97% de catéchol restant en solution). Par contre, aucune réaction de précipitation ne semble se dérouler puisque 100% de la quantité de carbone organique introduite est détectée dans la phase liquide après 2 h d'agitation.

En présence de sels métalliques aucune réaction de précipitation ne semble donc avoir lieu à cette valeur de pH. Par contre, la dégradation du catéchol semble initiée par la présence de calcium (92% de catéchol restant en solution) et de zinc (84% de catéchol restant en solution). Lebedev et al. [LEB07] ont montré que la présence d'ions calcium dans une

C. Résultats et discussions

solution de catéchol catalysait l'oxydation de ce dernier. Le résultat inverse a été trouvé en présence d'ions zinciques (**Figure 11**, §A.II.2.d). Pour expliquer ces résultats, les auteurs ont montré que la formation de complexe Ca^{2+} -catecholate était accompagnée d'une augmentation de la constante de dissociation des groupements hydroxyles. Cette déprotonation additionnelle favoriserait alors un processus de transfert et de propagation de radicaux libres responsable de la chaîne d'oxydation. La formation d'un état transitoire Ca^{2+} -semiquinone a été identifié par l'étude du signal par résonance paramagnétique électronique (RPE). Par contre, la forme Zn^{2+} -semiquinone apparaît beaucoup plus stable dans le temps. En s'appuyant sur les constantes de complexation M^{2+} -catéchol, on peut constater que la formation de complexe Zn^{2+} -catecholate est plus favorable que celle de complexe Ca^{2+} -catecholate (**Tableau 51**). L'affinité augmente selon la combinaison métal-ligand. Cette observation serait valable pour des espèces en solution mais aussi sur une surface minérale de solide [KUM80 ; GEF99]. Aussi, dans notre étude, la fixation et la dégradation initiale du catéchol serait favorisée par la présence de zinc à la surface du solide Ca-HA-P.

Tableau 51 : Constante de complexation métal-ligand (IUPAC Stability Constants Database).

Ligand	Metal	K1	K2
Catéchol	Ca^{2+}	4	/
	Zn^{2+}	9	16

d) Discussion

Les matrices minérales évaluées pour l'étude des interactions avec le catéchol ont montré des affinités variables. Les quantités de carbone organique éliminées de la solution restent relativement faibles comparé aux capacités maximales atteintes avec du charbon activé. Les interactions avec le catéchol apparaissent complexes. Le pH reste un facteur déterminant pour l'élimination de ce type de polluant. En particulier, l'auto-dégradation du catéchol peut opérer dès un pH légèrement basique (pH = 8,5). Le pKa de la première acidité du catéchol est égal à 9,3. La forme déprotonée apparaît en solution à partir d'un pH de 8 (6%) (**Figure 128**). Cette déprotonation favorise la réaction de complexation métal-ligand [SHR01].

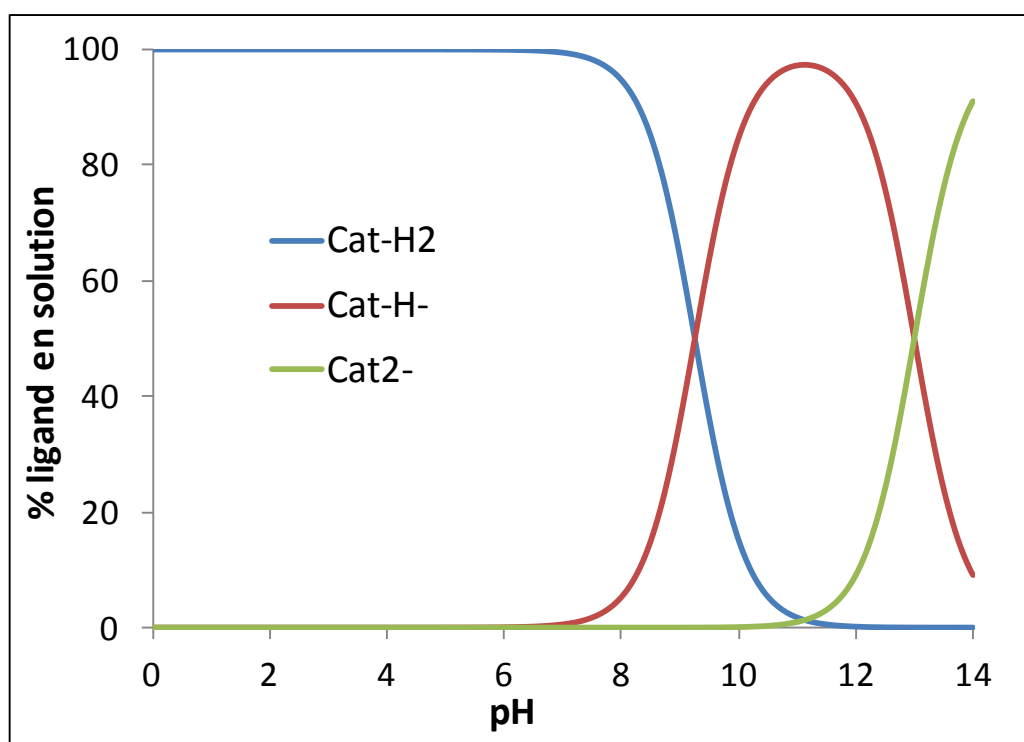


Figure 128 : Diagramme de spéciation du catéchol en fonction du pH (IUPAC Database).

Toutefois pour un pH maximum atteint de 7,8 (**Figure 116**), la dégradation du catéchol et la rétention d'une partie du COT par la matrice Ca-HA-P-Zn se déroule. 8 mg^C/g^{Ca-HA-P-Zn} sont fixés pour une concentration initiale de 1000 ppm contre 15 pour une concentration initiale en catéchol de 100 ppm. La plus forte rétention pour ce dernier cas peut s'expliquer par la plus haute valeur de pH atteint (8,4). La concentration en catéchol étant plus faible, les particules minérales tamponnent le milieu à de plus fortes valeurs de pH favorisant ainsi une déprotonation supplémentaire des groupements hydroxyles (12% pour un pH de 8,4). Pour la plus faible dose de sorbant testée (0,1 g/L, **Figure 124**), la rétention de COT est nulle pour toutes les matrices minérales et le pH est inférieur à 8.

La **Figure 129** présente une comparaison des quantités de calcium en solution pour une dose de sorbant de 0,1 et 5 g/L. Dans les deux configurations, une partie du calcium passe en solution. Pour une dose de sorbant de 5 g/L, la quantité de calcium est certes plus importante mais seule cette configuration permet l'élimination de COT. La présence de calcium ou de zinc en solution ou à la surface d'un solide ne permet pas nécessairement l'élimination d'une partie du COT. De la même manière, le pH est le facteur critique. Un pH basique est nécessaire pour favoriser la déprotonation du catéchol et la rétention de COT et ce, même en présence de calcium ou de zinc dans la phase liquide.

C. Résultats et discussions

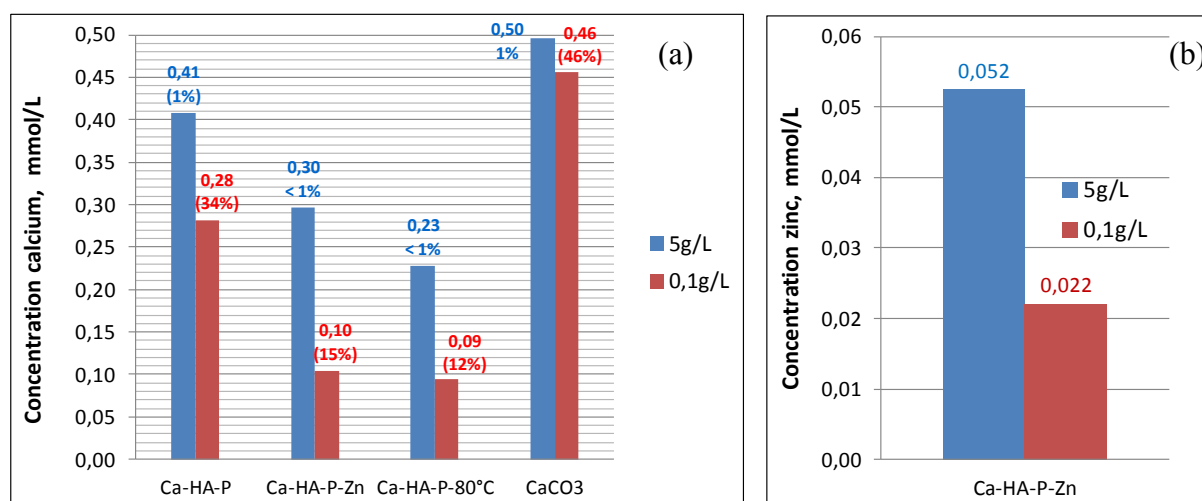


Figure 129 : Comparaison de la concentration en calcium (a) et en zinc (b) soluble présent à 2 h de réaction pour deux doses de sorbants - [Sorbant] = 0,1 et 5 g/L, [Catéchol]_{initiale} = 100 ppm.

Au delà du pH, nous avons pu constater que la matrice Ca-HA-P-Zn était la plus efficace pour la rétention des composés organiques. L'adsorption des ligands organiques sur des surfaces minérales peut se faire par :

- Complexe de sphère interne → liaison directe ligand-métal
- Complexe de sphère externe → liaison indirecte (liaisons hydrogène)

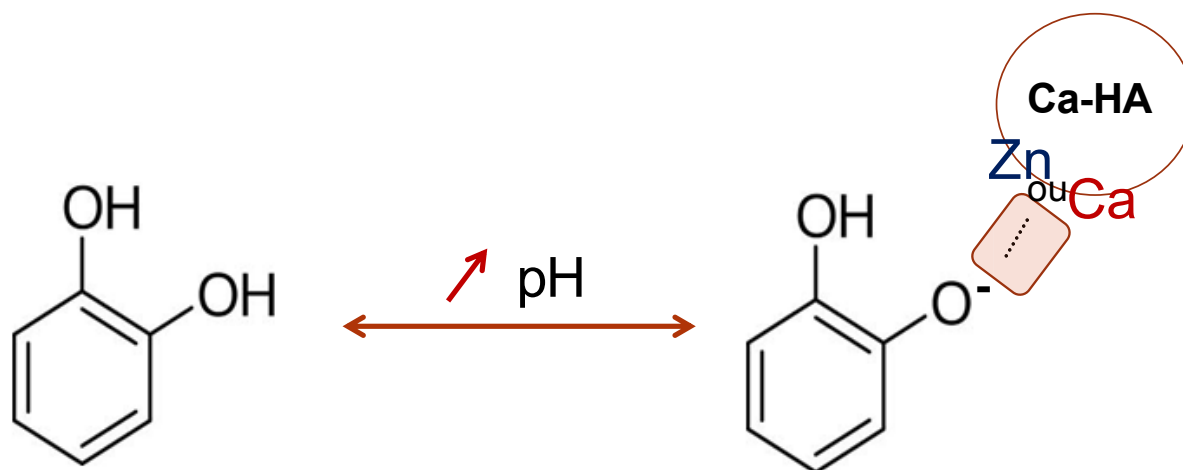


Figure 130 : schéma d'une liaison de complexation Métal-Catecholate.

La **Figure 130** schématise la liaison par complexation M^{2+} -catecholate. L'augmentation du pH favorise la déprotonation partielle du catéchol. La présence du calcium ou du zinc (en solution ou sur une surface minérale) engendrerait une déprotonation additionnelle (à pH équivalent) et/ou anticipée (à partir d'un pH plus « acide ») des groupements catéchol [LEB07]. La résultante est la formation d'un complexe M^{2+} -catecholate. La liaison Zn^{2+} -catecholate serait plus favorable (constante de complexation, **Tableau 51**) permettant de fixer une plus grande quantité de COT en surface du solide. La coloration des poudres après la réaction pourrait signifier une évolution vers un stade semi-

C. Résultats et discussions

quinone [LEB07]. De manière analogue à la sorption des métaux, la complexation du catéchol sur une surface minérale serait une étape d'initiation à sa dégradation.

L'analyse chimique par FTIR n'a pas révélée de changement. Les quantités de COT fixées sur les sorbants ne sont pas suffisantes pour visualiser ou détecter des changements conséquents.

4) *Conclusions*

Le catéchol a été choisi car c'est une molécule modèle représentative des substances humiques, fulviques en particulier. Ces dernières sont principalement des groupements polycycliques aromatiques avec une forte densité de groupements hydrophiles en surface (hydroxyles et carboxyles).

L'étude des interactions du catéchol par divers matrices minérales a montré que l'affinité pour cette molécule pouvait être assez variable. Le pH est le facteur déterminant régissant les phénomènes d'interactions. Dans certaines conditions de pH, la présence d'ions calciques ou zinciques en solution peut catalyser la réaction de dégradation du catéchol. Cet effet serait similaire sur une surface minérale favorisant ainsi la fixation de COT. Les meilleurs résultats sur l'élimination du COT en solution ont été obtenus avec la matrice phosphocalcique saturée par du zinc en surface (Ca-HA-P-Zn). Il y a bien un effet bénéfique du dopage sur les interactions avec le catéchol que ce soit en terme de rétention (complexation) et sur la dégradation primaire (effet catalytique). L'affinité peut augmenter selon la combinaison métal-ligand. Par analogie avec les constantes de complexation en solution, celles-ci peuvent permettre de prédire l'affinité d'une liaison métal-ligand considérée à la surface d'un solide.

Globalement, l'affinité de nos matrices phosphocalciques pour le catéchol reste assez faible. Malgré la présence de deux groupements hydroxyles, la molécule de catéchol reste faiblement hydrophile dû fait de la présence du cycle aromatique. De plus la première forme déprotonée, favorisant alors les réactions de complexation métal-ligand apparaît seulement pour des pH basiques. La surface des phosphates de calcium étant plutôt considérée hydrophile, on peut s'attendre à des interactions plus importantes avec des acides fulviques plus polaires que la molécule de catéchol. A titre d'exemple, un rendement d'élimination du carbone organique dissous (COD) sur une eau usée de station d'épuration mixte par une matrice phosphocalcique Ca-HA-G synthétisée au laboratoire a été obtenu de l'ordre de 50% pour une charge de 10 g/L de Ca-HA-G (équivalent matière brute) au bout de 24 h en batch agité.

Conclusions et perspectives

L'objectif de cette étude était d'évaluer la réactivité de matrices phosphocalciques complexes sous forme de gel et de poudre pour la rétention de polluants minéraux et organiques en phase aqueuse. L'ambition à l'échelle industrielle du sujet est à la fois la valorisation de résidus industriels riches en carbonates de calcium dans la production de gels phosphocalciques et l'utilisation de ces matrices dans des applications environnementales telles que le traitement de l'eau, des gaz contaminés ou la stabilisation et protection des sols et des nappes phréatiques.

L'intérêt des matrices phosphocalciques provient de ses nombreuses associations possibles avec les métaux et métalloïdes. La potentialité d'allier cette propriété avec une rétention de molécules organiques rend ce matériau d'intérêt scientifique. Son caractère insoluble et de céramique réfractaire sont aussi des propriétés largement à son avantage pour une fiabilité au long terme.

Dans ce travail, l'application ciblée est la décontamination d'effluents liquides qui fait l'objet d'une attention accrue compte tenu des enjeux sanitaires importants. Ainsi, nous avons sélectionné deux molécules modèles représentatives de ces effluents qui sont un élément minéral, le zinc, et une molécule organique, le catéchol. La particularité du premier nommé est sa forte concentration et sa récurrence importante dans les eaux diverses. Celle du deuxième est la présence de groupements et fonctions caractéristiques des matières organiques naturelles majoritairement retrouvées dans les eaux.

Les travaux sur la sorption du zinc ont révélé une forte réactivité de cet élément avec les surfaces de la matrice phosphocalcique pour les deux configurations (gel et poudre). Dans le cas de la poudre, la capacité de fixation maximale a été estimée à $140 \text{ mg}^{\text{Zn}}/\text{g}^{\text{Ca-HA}}$. Dans des conditions similaires, la matrice phosphocalcique sous forme de gel a été trouvée près de deux fois plus active dans la sorption du zinc comparé à la forme poudre. Cette plus haute capacité du gel a été attribuée à la présence de particules néo-formées plus fines et réactives. Le maintien en suspension des particules phosphocalciques fraîchement précipitées est bénéfique. Néanmoins dans notre gel, il reste une fraction de phosphates labiles qui participe à la réaction de fixation globale du zinc. L'utilisation d'acide phosphorique à la place de sels d'orthophosphates dans la synthèse du gel phosphocalcique permet une précipitation complète des phosphates, comme montré dans des travaux récents au sein de notre équipe [PHA12b]. En effet, dans l'optique d'un traitement des eaux, il apparaît indispensable de prévenir un

relargage important de phosphates en aval du procédé pour limiter les pertes et éviter les phénomènes d'eutrophisation des eaux.

L'étude cinétique et la caractérisation des matrices phosphocalciques dopées au zinc a permis de mettre en évidence les mécanismes de fixation. La réaction d'immobilisation est composée de deux étapes successives. La première, très rapide, correspond au phénomène de complexation en surface sur les sites $\equiv\text{POH}$ et $\equiv\text{CaOH}_2^+$ entraînant une production de protons en solution. La précipitation de phosphates de zinc est marginale dans le cas de la poudre et peut être induite par la dissolution intrinsèque de la matrice apatitique au moment de la mise en contact solide-liquide (pH de la solution < 5) tandis que dans le cas du gel, la présence d'une fraction de phosphates labiles favorise des réactions de précipitations. En particulier, la formation d'hopéite $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été confirmée par les analyses thermogravimétriques, microscopiques et spectroscopiques. La formation de cette phase serait seulement favorable en conditions acides. La deuxième étape de fixation est caractérisée par une cinétique lente. Un mécanisme de maturation à la surface des particules se déroule pour tendre vers un échange de surface calcium/zinc. La différence de solubilité entre l'hydroxyapatite phosphocalcique et la nouvelle phase dopée au zinc doit servir de force motrice à la dissolution localisée de la matrice apatitique (Ca^{2+} , PO_4^{3-} , OH^-). Le mécanisme limitant à la sorption est la diffusion intraparticulaire et pourrait opérer plus difficilement due à la précipitation en surface de phosphates métalliques.

L'étude environnementale sur les matrices solides dopées au zinc (issue des expériences de sorption avec le gel et la poudre de Ca-HA) a permis de mettre en évidence plusieurs aspects importants. D'une part, la précipitation d'une nouvelle phase type hopéite n'est pas favorable pour la stabilité du zinc, les relargages opèrent dès un pH de 7 contre 4 dans le cas du solide résultant de la sorption avec la poudre de Ca-HA. Egalement, l'effet d'un traitement thermique a confirmé la stabilisation des phosphates de calcium. Par contre, une température supérieure à 600°C favorise la formation d'oxyde de zinc (ZnO) ce qui augmente la disponibilité du zinc en fonction du pH. Dans l'optique d'une réutilisation de la matrice phosphocalcique après traitement des eaux, une calcination à 550°C apparaît suffisante pour éliminer la matière organique et limiter la mobilité du zinc. Enfin, il est à noter que les deux types de matrices présentent des capacités de neutralisation acido-basique importantes principalement dues aux carbonates de calcium résiduels et aux phosphates apatitiques.

L'étude des interactions de diverses matrices phosphocalciques avec le catéchol a montré des affinités relativement faibles ($15 \text{ mg}^{\text{C}}/\text{g}^{\text{solide}}$) comparées au charbon actif ($90 \text{ mg}^{\text{C}}/\text{g}^{\text{solide}}$). La densité de sites polaires plus importants dans le cas des substances humiques pourrait augmenter l'affinité avec une surface phosphocalcique hydrophile. Néanmoins, on a pu voir que la fixation du catéchol était fortement dépendante du pH et que sous certaines conditions, les ions calciques et zinciques peuvent catalyser la réaction de dégradation du catéchol et/ou favoriser la rétention de catéchol. En particulier, la matrice la plus réactive est celle dopée au zinc. L'affinité peut augmenter selon la combinaison métal-ligand à la surface des particules, de manière analogue à la formation des complexes en solution. Cela est potentiellement bénéfique pour le traitement d'un effluent réel contenant à la fois des métaux et des molécules organiques. En particulier, la littérature montre une plus forte rétention de molécules organiques à fort poids moléculaires (protéines en particulier), ce qui prouve que nos résultats ne représentent pas toutes les possibilités de fonctionnement des phosphates apatitiques.

Plusieurs perspectives à ce travail sont envisageables. D'un point de vue mécanistique, l'utilisation de modèles de cinétiques existants plus performants permettrait de confirmer le mécanisme limitant à la sorption. Egalement, l'étude d'un système mêlant les trois composantes (Métal – Molécule organique – Apatite) serait très intéressant à évaluer puisque c'est ce type de système que l'on retrouvera dans les eaux à traiter. Toutefois, pour améliorer les connaissances et les potentielles interactions des phosphates de calcium avec des molécules organiques, d'autres types de molécules pourraient être testés, notamment celles comportant des groupements carboxyliques, des molécules organiques soufrées ou azotées, voire aussi des substances humiques réelles. Par la suite, l'étude des interactions avec des molécules organiques très spécifiques (pesticides, substances pharmaceutiques) pourrait permettre d'augmenter la valeur ajoutée de ces matériaux. D'un point de vue applications, des études sont en cours pour l'utilisation de phosphates de calcium apatitiques dans un procédé continu d'épuration des eaux usées existants. Une mise en place à l'étape du traitement de clarification pourrait permettre le remplacement des réactifs chimiques (coagulants) à condition de s'intéresser aux phénomènes de décantation. Envisager un traitement tertiaire ou d'affinage pourrait permettre l'élimination des métaux et des substances organiques réfractaires aux procédés et ainsi respecter les normes imposées sur les eaux traitées. A l'instar de l'utilisation du charbon actif, les phosphates de calcium pourraient répondre à des pics de pollutions métalliques accidentels. Enfin, en ce qui concerne le devenir des matrices

dopées, l'étude de leur réactivité et de leur stabilité en conditions de réutilisation (traitement des gaz, capteurs, barrières perméables réactives) pourrait permettre d'orienter ou cibler les filières de revalorisation.

Références bibliographiques

- [ABO01] K. Aboulfadl et al. (2001). "*Adsorption and desorption of dicofol pesticide on apatites*". Fresenius Environmental Bulletin, 10 (2) : 183-187.
- [AFN08] AFNOR ISO 13779-3 (2008). "*Implants chirurgicaux – Hydroxyapatite – Partie 3 : Analyse chimique et caractérisation de la cristallinité et de la pureté de phase*".
- [ALZ09] A. S. Alzaydien, W. Manasreh (2009). "*Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto activated phosphate rock*". International Journal of Physical Sciences, 4 (4) : 172-181.
- [ARI09] F. Arias, T. K. Sen (2009). "*Removal of zinc metal ion (Zn^{2+}) from aqueous solution by kaolon clay mineral: A kinetic and equilibrium study*". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 348 (1-3) : 100-108.
- [BAH09] A. Bahdod et al. (2009). "*Adsorption of phenol from an aqueous solution by selected apatite adsorbents: kinetic process and impact of the surface properties*". Water Research, 43 (2) : 313-318.
- [BAI03] S. Bailliez (2003). "*Adsorption du plomb sur des hydroxyapatites et frittage thermique : processus cinétiques et transfert thermique*". Thèse de doctorat, Université Lyon I.
- [BAI07] S. Baille, A. Nzihou, D. Bernache-Assolant, E. Champion, P. Sharrock (2007). "*Removal of aqueous lead ions by hydroxyapatites: Equilibria and kinetic processes*". Journal of Hazardous Materials, 139 (3) : 443-446.
- [BAN05] M. Banu (2005). "*Mise en forme d'apatites nanocristallines : céramiques et ciments*". Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [BAR03] R. A. Barrea et al. (2003). "*Distribution and incorporation of zinc in biological calcium phosphates*". X-Ray Spectrometry, 32 (5) : 387-395.
- [BAR08] N. Barka et al. (2008). "*Adsorption of Dispersive Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite*". Journal of Environmental Sciences, 20 (10) : 1268-1272.
- [BAR51] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda (1951). "*The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*". Journal of the American Chemical Society, 73 (1) : 373-380.
- [BEL71] L. C. Bell, A. M. Posner, J. P. Quirk (1971). "*The Point of Zero Charge of Hydroxyapatite and Fluorapatite in Aqueous Solutions*". Journal of Colloid and Interface Science, 42 (2) : 250-261.
- [BEN07] A. Bengtsson (2007). "*Solubility and surface complexation of apatites*". Doctoral thesis, Umeå University, Umeå, Sweden.

- [BER67]** E. E. Berry, C. B. Baddiel (1967). "*The infra-red spectrum of dicalcium phosphate dehydrate (brushite)*". Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 23 (7) : 2089-2097.
- [BER68]** G. Bernardi, T. Kawasaki (1968). "*Chromatography of polypeptides and proteins on hydroxyapatite columns*". Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Protein Structure, 163 (3) : 301-310.
- [BER99]** L. Bernard, M. Freche, J. L. Lacout, B. Biscans (1999). "*Preparation of hydroxyapatite by neutralization at low temperature – influence of purity of the raw material*". Powder Technology, 103 (1) : 19-25.
- [BEZ03]** G. Bezzi et al. (2003). "*A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation*". Materials Chemistry and Physics, 78 (3) : 816-824.
- [BOS03]** S. Bose, S. K. Saha (2003). "*Synthesis and characterization of Hydroxyapatite Nanopowders by Emulsion Technique*". Chemistry of Materials, 15 (23) : 4464-4469.
- [BOU00]** E. Bouyer, F. Gitzhofer, M. I. Boulos (2000). "*Morphological study of hydroxyapatite nanocrystal suspension*". Journal of Materials Science: Materials in medicine, 11 : 523-531.
- [BOU09]** C. Boucetta et al. (2009). "*Oxidative dehydrogenation of propane over chromium-loaded calcium-hydroxyapatite*". Applied Catalysis A: General, 356 (2) : 201-210.
- [BOU10]** H. Bouyarmene et al. (2010). "*Pyridine and phenol removal using natural and synthetic apatites as low cost sorbents: Influence of porosity and surface interactions*". Journal of Hazardous Materials, 181 (1-3) : 736-741.
- [BRO66]** W. E. Brown (1966). "*Crystal growth of bone mineral*". Clinical Orthopaedics & Related Research, 44 : 205-220.
- [BRO92]** P. W. Brown (1992). "*Phase Relationships in the Ternary System CaO-P₂O₅-H₂O at 25°C*". Journal of the American Ceramic Society, 75 (1) : 17-22.
- [CAG11]** B. Cagnon, et al. (2011). "*Evolution of adsorption kinetics and isotherms of gallic acid on activated carbon oxidized by ozone: Comparison to the raw material*". Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 42 (6) : 996-1003.
- [CAO04]** X. Cao et al. "*Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock*". Environmental Pollution, 131 (3) : 435-444.
- [CAO09]** X. Cao et al. (2009). "*Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid*". Journal of Hazardous Materials, 164 (2-3) : 555-564.
- [CAZ05]** S. Cazalbou et al. (2005). "*Ion exchanges in apatites for biomedical applications*". Journal of Materials Science: Materials in medicine, 16 (5) : 405-409.

- [CHE97a] X. Chen et al. "Evaluation of Heavy Metal Remediation using Mineral Apatite". Water, Air, and Soil Pollution, 97 (1-2) : 57-78.
- [CHE97b] X. Chen et al. "Effects of pH on Heavy Metal Sorption on mineral Apatite". Environmental Science & Technology, 31 (3) : 624-631.
- [CHI00] S. Chiarle, M. Ratto, M. Rovatti (2000). "Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption". Water Research, 34 (11) : 2971-2978.
- [CHI03] W. M. Chiridon, W. J. O'Brien, R. E. Robertson (2003). "Adsorption of catechol and comparative solutes on hydroxyapatite". Journal of Biomedical Materials Research, 66B (2) : 532-538.
- [CHK11] M. Chkir (2011). "Synthèse de gels phosphocalciques issus de déchets industriels carbonates : caractérisation physico-chimique, thermique et rhéologique". Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [CHR12] I. Christl (2012). "Ionic strength- and pH-dependence of calcium binding by terrestrial humic acids". Environmental Chemistry, 9 (1) : 89-96.
- [CHR79] J. Christoffersen, M. R. Christoffersen (1979). "Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite: II. Dissolution in non-stoichiometric solutions at constant pH". Journal of Crystal Growth, 47 (5-6) : 671-679.
- [CON06] J. L. Conca, J. Wright (2006). "An Apatite II permeable reactive barrier to remediate groundwater containing Zn, Pb and Cd". Applied Geochemistry, 21 (8) : 1288-1300.
- [COQ11] M. Coquery et al. (2002). "Mesurer les micropolluants dans les usées brutes et traitées – Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux". Techniques Sciences et Méthodes, 1/2 : 25-43.
- [COR07] A. Corami, S. Mignardi, V. Ferrini (2007). "Copper and zinc decontamination from single- and binary- metal solutions using hydroxyapatite". Journal of Hazardous Materials, 146 (1-2) : 164-170.
- [COR08a] A. Corami, S. Mignardi, V. Ferrini (2008). "Cadmium removal from single- and multi- metal (Cd+Pb+Zn+Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite". Journal of colloid and Interface Science, 317 (2) : 402-408.
- [COR08b] A. Corami et al. (2008). "Removal of Cu from aqueous solutions by synthetic hydroxyapatite: EXAFS investigation". Materials Science and Engineering: B, 149 (2) : 209-213.
- [DAM05] C. Damia (2005). "Elaboration de poudres et de dépôts d'hydroxyapatite à haute température et basse température pour applications biomédicales". Thèse de doctorat, Université Toulouse III.

- [**DAN12**] Y. Daniels et al. (2012). *“Modification of hydroxyapatite with etidronic acid and its application to environmental remediation”*. 4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorization, Porto, Portugal.
- [**DEM95**] B. Demri, D. Muster (1995). *“XPS study of some calcium compounds”*. Journal of Materials Processing Technology, 55 (3-4) : 311-314.
- [**DEY03**] E. Deydier, R. Guilet, P. Sharrock (2003). *“Beneficial use of meat and bone meal combustion residue: “an efficient low cost material to remove lead from aqueous effluent”*. Journal of Hazardous Materials, 101 (1) : 55-64.
- [**DIA13**] M. Dia (2013). *“Valorisation de sédiments de dragage traités par le procédé NOVOSOL® en technique routières”*. Thèse de doctorat, Université d’Artois.
- [**DUC02**] M. Duc (2002). *“Contribution à l’étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide : Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes”*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale Paris.
- [**ELL94**] J.C. Elliot (1994). *“Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates”*. Amsterdam-London-New York-Tokyo, Elsevier, 389.
- [**ELO08**] Z. Elouear et al. (2008). *“Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock”*. Journal of Hazardous Materials, 156 (1-3) : 412-420.
- [**EUR07**] European commission (2007). *“Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and others industry”*. Integrated Pollution Prevention and Control.
- [**FAR04**] P. C. C. Faria, J. J. M. Orfao, M. F. R. Pereira (2004). *“Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries”*. Water Research, 38 (8) : 2043-5052.
- [**FAR85**] K. J. Farley, D. A. Dzobak, F. M. M. Morel (1985). *“A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides”*. Journal of Colloid and Interface Science.
- [**FAT08**] A. Fatimi et al. (2008). *“The rheological properties of silated hydroxypropylmethylcellulose tissue engineering matrices”*. Biomaterials, 29 (5) : 533-543.
- [**FAU12**] C. Faur-Brasquet et al. (2012). *“Elimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l’eau”*. Dossier Techniques de l’Ingénieur, réf. w8000.
- [**FED99**] M. Fedoroff et al. (1999). *“Sorption kinetics and diffusion of cadmium in calcium hydroxyapatites”*. Solid State Science, 1 (1) : 71-83.
- [**FEE80**] T. P. Feenstra, P. L. de Bruyn (1980). *“Light scattering studies on solutions containing calcium phosphates”*. Journal of Colloid and Interface Science, 73 (2) : 431-437.
- [**FER10**] F. Fernane et al. (2010). *“Hydroxyapatite interactions with copper complexes”*. Materials Science and Engineering : C, 30 (7) ; 1060-1064.

- [FER11]** L. S. Ferreira et al. (2011). “*Adsorption of Ni²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ onto dry biomass of Arthospira (Spirulina) platensis and Chlorella vulgaris. I. Single metal systems*”. Chemical Engineering Journal, 173 (2) : 326-333.
- [FLE05]** M. E. Fleet, X. Liu (2005). “*Local structure of channel ions in carbonate apatite*”. Biomaterials, 26 (36) : 7548-7554.
- [FOW74]** B. O. Fowler (1974). “*Infrared studies of apatites. I. Vibrational assignments for calcium, strontium, and barium hydroxyapatites utilizing isotopic substitution*”. Journal of Inorganic Chemistry, 13 (1) : 194-207.
- [FUJ06]** E. Fuji et al. (2006). “*Selective protein adsorption property and characterization of nano-crystalline zinc-containing hydroxyapatite*”. Acta Biomaterialia, 2 (1) : 69-74.
- [GAN09]** P. Gagnon (2009). “*Monoclonal antibody purification with hydroxyapatite*”. New Biotechnology, 25 (5) : 287-293.
- [GAR04]** C. Garnier (2004). “*Modélisation et évaluation des équilibres de complexation entre la matière organique naturelle, les métaux traces et le proton. Applications aux eaux naturelles*”. Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon - Var.
- [GAR06]** K. H. Gardner, T. T. Eighmy, C. Gonzalez (2006). “*Permeable reactive barriers for contaminant control in beneficial use applications in highways*”. Recycled Materials Resource Center Project No. 31 Final Report. University of New Hampshire, Durham, New Hampshire, USA.
- [GEF99]** C. Geffroy et al. (1999). “*Surface Complexation of Calcite by Carboxylates in water*”. Journal of Colloid and Interface Science, 211 (1) : 45-63.
- [GEL10]** A. Gélabert et al. (2010). “*Spéciation des métaux lourds en Seine*”. Programme PIREN-Seine.
- [GIB01]** I. R. Gibson, W. Bonfield (2001). “*Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite*”. Journal of Biomedical Materials Research, 59 (4) : 697-708.
- [GIL74]** C. H. Giles, D. Smith (1974). “*A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical*”. Journal of Colloid and Interface Science, 47 (3) : 755-765.
- [GOS01]** P. Gossart (2001). “*Contribution à l'étude des interactions de la matière organique des sols avec les métaux lourds – Etude structurale et analytique de molécules modèles*”. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.
- [GUL10]** H. Gulley-Stahl et al. (2010). “*Surface complexation of Catechol to metal Oxides: An ATR-FTIR, Adsorption, and Dissolution Study*”. Environmental Science & Technology, 44 (11) : 4116-4121.

- [HAD08] M. Hadioui et al. (2008). "*Reaction of lead ions with hydroxylapatite granules*". Chemical Papers, 62 (5) : 516-521.
- [HAL66] K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen (1966). "*Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions*". Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 5 (2) : 212-223.
- [HAS07] Y. Hashimoto, T. Sato (2007). "*Removal of aqueous lead by poorly-crystalline hydroxyapatites*". Chemosphere, 69 (11) : 1775-1782.
- [HAY63] E. Hayek, H. Neweseley (1963). "*Pentacalcium Monohydroxyorthophosphate*". Inorganic Syntheses, 7 : 63-65.
- [HER04] L. Herschke (2004). "*Polymer controlled mineralization of zinc phosphate hydrates and applications in Corrosion Protection, Catalysis and Biomedicine*". Thesis, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz.
- [HEU77] J. C. Heughebaert (1977). "*Contribution à l'étude de l'évolution des orthophosphates de calcium précipités amorphes en orthophosphates apatitiques*". Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [HLA05] P. Hlavackova (2005). "*Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies*". Thèse de doctorat, INSA de Lyon.
- [HO98] Y. S. Ho, G. McKay (1998). "*A comparison of chemisorptions kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents*". Process safety and environmental protection : transactions of the Institution of Chemical Engineers, part B, 76 (4) : 332-340.
- [HSU07] Y. C. Hsu, J. H. Chen, H. C. Yang (2007). "*Calcium enhanced COD removal for the ozonation of phenol solution*". Water Research, 41 (1) : 71-78.
- [IFA09] International Fertilizer Industry Association (2009). "*Fertilizers, Climate Change and Enhancing Agricultural Productivity Sustainably*".
- [ISL10] M. Islam, P. C. Mishra, R. Patel (2010). "*Physicochemical characterization of hydroxyapatite and its application towards removal of nitrate from water*". Journal of Environmental Management, 91 (9) : 1883-1891.
- [ITA00] K. Itatani et al. (2000). "*Preparation of various calcium-phosphate powders by ultrasonic spray freeze-drying technique*". Materials Research Bulletin, 35 (4) : 575-585.
- [JAG97] R. Jagannathan, T. R. N. Kutty (1997). "*Anomalous fluorescence feature of Eu²⁺ in apatite-pyromorphite type matrices*". Journal of Luminescence, 71 (2) : 115-121.
- [JAR76] M. Jarcho, C. H. Bolen (1976). "*Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form*". Journal of Materials Science, 11 (11) : 2027-2035.

- [JAR81] M. Jarcho (1981). *"Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics"*. Clinical Orthopaedics and Related Research, 157 : 259-278.
- [JEA94] J. Jeanjean, U. Vincent, M. Fedoroff (1994). *"Structural Modification of Calcium Hydroxyapatite Induced by Sorption of Cadmium Ions"*. Journal of Solide State Chemistry, 108 (1) : 68-72.
- [JOL94] J. P. Jolivet (1994). *"De la solution à l'oxyde – Condensation des cations en solution aqueuse – Chimie de surface des oxydes"*. Paris, CNRS Edition : EDP science, 383.
- [KAR92] J. Kärger, D. M. Ruthven (1992). *"Diffusion in zeolites and other microporous solids"*. New York : John Wiley & Sons, 604.
- [KAY64] M. I. Kay, R. A. Young and A. S. Posner (1964). *"Crystal structure of hydroxyapatite"*. Nature, 204(4963) : 1050-1052.
- [KEM10] M. Kemiha (2010). *"Accumulateurs de métaux lourds gazeux et particuliers à base d'hydroxyapatite : conception et mise en œuvre"*. Rapport ADEME, convention n°07-74-C0082.
- [KIM10] S. Kim et al. (2010). *"Dopamine induced minerzalization of calcium carbonate vaterite microspheres"*. Langmuir, 26 (18) : 14730-14736.
- [KRE77] M. Kresak et al. (1977). *"Adsorption of amino acids onto hydroxyapatite"*. Journal of Colloid and Interface Science, 59 (2) : 283-292.
- [KRI05] S. Kribi (2005). *"Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage"*. Thèse de doctorat, Université Lyon I.
- [KRI93] R. Krishna (1993). *"A unified approach to the modeling of intraparticle diffusion in adsorption processes"*. Gas separation & purification, 7 (2) : 91-104.
- [KUM03] A. Kumar et al. (2003). *"Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: Equilibrium and kinetics"*. Carbon, 41 (15) : 3015-3025.
- [KUM80] R. Kummert, W. Stumm (1980). *"The surface complexation of organic acids on hydrous γ - Al_2O_3 "*. Journal of Colloid and Interface Science, 75 (2) : 373-385.
- [LAF03] J. P. Lafon et al. (2003). *"Thermal decomposition of carbonated calcium phosphate apatites"*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 72 : 1127-1134.
- [LAR80] R. A. Larson, J. M. Hufnal Jr. *"Oxidative polymerization of dissolved phenols by soluble and insoluble inorganic species"*. American Society of Limnology and Oceanography, 25 (3) : 505-512.
- [LEB07] A. V. Lebedev et al. (2007). *"Effect of Group II Metal Cations on Catecholate Oxidation"*. Chemphyschem, 8 (12) : 1863-1869.

- [LEE05] Y. J. Lee, E. J. Elzinga, R. J. Reeder (2005). “*Sorption Mechanisms of Zinc on Hydroxyapatite: Systematic Uptake Studies and EXAFS Spectroscopy Analysis*”. Environmental Science & Technology, 39 (11) : 4042-4048.
- [LEG80] R.Z. Legeros et al. (1980). “*Formation and stability of apatites : effects of some cationic substituents*”. Intern. Cong. Phosphorus Compounds, Boston, 89-103.
- [LEG90] B. Legude et al. (1990). “*Etude sur les acides fulviques extraits d’eaux superficielles françaises*”. Revue des Sciences de l’eau, 3 (4) : 399-424.
- [LEG91] R. Z. Legeros (1991). “*Calcium phosphates in oral biology and medicine*”. Monographs in Oral Science (Karger, Basel), 15 : 1-201.
- [LEM11] W. Lemlikchi et al. (2011). “*An Elimination of Dispersive Red 167 from a Textile Dye Effluent with Natural Hydroxyapatite*”. International Journal of Materials Enginnering and Technology, 6 (2) : 111-124.
- [LEV12] G. Leveque (2012). “*Matériau de type apatite pour pile à combustible : élaboration, caractérisations électrique et structurale, mise en forme*”. Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [LI08] J. Li et al. (2008). “*Composition of calcium deficient Na-containing carbonate hydroxyapatite modified with Cu(II) and Zn(II) ions*”. Applied Surface Science, 254 (9) : 2844-2850.
- [LIN09] K. Lin et al. (2009). “*Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders*”. Journal of Hazardous Materials, 161 (1) : 231-240.
- [LIU03] J. Liu et al. (2003). “*The influence of pH and temperature on the morphology of hydroxyapatite synthesized by hydrothermal method*”. Ceramics International, 29 (6) : 629-633.
- [LOU08] Y. Louis (2008). “*Mise au point d’une systématique de caractérisation des interactions Matière Organique Naturelle Dissoute (MOND) – Contaminants métalliques*”. Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon - Var.
- [LUN09] D. Luna-Zaragoza, E. T. Romero-Guzman, L. R. Reyes-Gutierrez (2009). “*Surface and Physicochemical Characterization of Phosphates Vivianite, $Fe_2(PO_4)_3$ and Hydroxyapatite, $Ca_5(PO_4)_3OH$* ”. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 8 (8) : 591-609.
- [LUO96] P. Luo, T. G. Nieh (1996). “*Preparing hydroxyapatite powders with controlled morphology*”. Biomaterials, 17 (20) : 19659-1964.
- [LUT97] J. Lützenkirchen (1997). “*Ionic Strength Effects on Cation Sorption to Oxides: Macroscopic Observations and Their Significance in Microscopic Interpretation*”. Journal of Colloid and Interface Science, 195 (1) : 149-155.

- [LYC13] N. Lyczko et al. (2013). "*Treatment of municipal wastewater with calcium phosphate*". Environmental Engineering and Management Journal, Submission in progress.
- [MA93] Q. Y. Ma et al. (1993). "*In situ lead immobilization by apatite*". Environmental Science & Technology, 27 (9) : 1803-1810.
- [MA94] Q. Y. Ma et al. (1994). "*Effects of NO₃⁻, Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻, and CO₃²⁻ on Pb²⁺ Immobilization by Hydroxyapatite*". Environmental Science & Technology, 28 (3) : 408-418.
- [MA95] Q. Y. Ma, T. J. Logan, S. J. Traina (1995). "*Lead Immobilization from Aqueous Solutions and Contaminated Soils Using Phosphate Rocks*". Environmental Science & Technology, 29 (4) : 1118-1126.
- [MAC11] S. J. Mackowski et al. (2011). "*Recovery of rare earth elements*". United States Patent, No.: US 7,993,612 B2.
- [MAH82] P. P. Mahapatra, H. Mishra, N. S. Chickerur (1982). "*Solubility and thermodynamic data of cadmium hydroxyapatite in aqueous media*". Thermochimica Acta, 54 : 1-8.
- [MAN98] S. Mandjiny et al. (1998). "*Calcium hydroxyapatites: evaluation of sorption properties for cadmium ions in aqueous solution*". Journal of Materials Science, 33 (22) : 5433-5439.
- [MAR05] D. Marchat (2005). "*Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique – Etude cinétique et thermodynamique*". Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [MAR07] D. Marchat, D. Bernache-Assollant, E. Champion (2007). "*Cadmium fixation by synthetic hydroxyapatite in aqueous solution – Thermal behaviour*". Journal of Hazardous Materials, 139 (3) : 453-460.
- [MAR74] G. G. Markov, I. G. Ivanov (1974). "*Hydroxyapatite column chromatography in procedures for isolation of purified DNA*". Analytical Biochemistry, 59 (2) : 555-563.
- [MAT10] K. Matsunaga et al. (2010). "*Mechanism of incorporation of zinc into hydroxyapatite*". Acta Biomaterialia, 6 (6) : 2289-2293.
- [MAV02] E. Mavropoulos, A. M. Rossi, A. M. Costa (2002). "*Studies on the Mechanisms of Lead Immobilization by Hydroxyapatite*". Environmental Science & Technology, 36 (7) : 1625-1629.
- [MCB87] M. B. McBride (1987). "*Adsorption and Oxidation of Phenolic Compounds by Iron and Manganese Oxides*". Soil Science Society of America Journal, 51 (6) : 1466-1472.
- [MCB88a] M. B. McBride, L. G. Wesselink (1988). "*Chemisorption of catechol on gibbsite, boehmite, and noncrystalline alumina surfaces*". Environmental Science & Technology, 22 (6) : 703-708.

- [MCB88b] M. B. McBride, F. J. Sikora, L. G. Wesselink (1988). “*Complexation and Catalyzed Oxidative Polymerization of Catechol by Aluminium in Acidic Solution*”. Soil Science Society of America Journal, 52 (4) : 985-993.
- [MCD77] H. McDowell, T. M. Gregory, W. E. Brown (1977). “*Solubility of $Ca_5(PO_4)_3OH$ in the system $Ca(OH)_2-H_3PO_4-H_2O$ at 5, 15, 25, and 37°C*”. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 81A (2-3) : 273-281.
- [MCG01] S. McGrellis et al. (2001). “*Influence of the sorption protocol on the uptake of cadmium ions in calcium hydroxyapatite*”. Separation and Purification Technology, 24 (1-2) : 129-138.
- [MER98] J. C. Merry et al. (1998). “*Synthesis and characterization of carbonate hydroxyapatite*”. Journal of materials science: Materials in medicine, 9 (12) : 779-783.
- [MIS88] D. N. Misra (1988). “*Adsorption on hydroxyapatite: role of hydrogen bonding and interphase*”. Langmuir, 4 (4) : 953-958.
- [MIY90] M. Miyake et al. (1990). “*Synthetic carbonate apatites as inorganic cation exchangers. Exchange characteristic for toxic ions*”. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 86 (12) : 2303-2306.
- [MOH02] D. Mohan, K. P. Singh (2002). “*Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagassa-an agricultural waste*”. Water Research, 36 (9) : 2304-2318.
- [MOH10] M. Mohapatra et al. (2010). “*A comparative study on Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II) adsorption from single and binary aqueous solutions on additive assisted nano-structured goethite*”. International Journal of Engineering, Science and Technology, 2 (8) : 89-103.
- [MOL09] R. Moletta (2009). “*Le traitement des déchets*”. Edition Lavoisier.
- [MON80] G. Montel et al. (1980). “*Progrès dans le domaine de la chimie des composés phosphorés solides à structure d'apatite. Application à la biologie et au traitement des minerais*”. Pure & Appl. Chem., 52 : 973-987.
- [MOR02] K. Mori et al. (2002). “*Controlled Synthesis of Hydroxyapatite-Supported Palladium Complexes as Highly Efficient Heterogeneous Catalysts*”. Journal of the American Chemical Society, 124 (39) : 11572-11573.
- [MOR03] T. Moriguchi et al. (2003). “*Elucidation of adsorption mechanism of bone-staining agent alizarin red S on hydroxyapatite by FT-IR microspectroscopy*”. Journal of Colloid and Interface Science, 260 (1) : 19-25.
- [MOR06] F. Morel (2006). “*Compréhension des phénomènes interfaciaux dans les composites à base de charges carbonate de calcium précipité. Influence du traitement de surface et du procédé de mise en œuvre*”. Thèse de doctorat, Université Lyon 1.

- [MOR10] T. Moriguchi, S. Nakagawa, F. Kaji (2010). “*Adsorbability of Alizarin Red S on Fe(III)- and Pb(II)-Treated Hydroxyapatites in water*”. Phosphorus Research Bulletin, 24 : 62-72.
- [MOR68] E. C. Moreno, T. M. Gregory, W. E. Brown (1968). “*Preparation and solubility of hydroxyapatite*”. Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry, 72A : 773-782.
- [MOR84] E. C. Moreno, M. kresak, D. I. Hay (1984). “*Adsorption of molecules of biological interest onto hydroxyapatite*”. Calcified Tissue International, 36 (1) : 48-59.
- [MOU03] P. Moulin, H. Roques (2003). “*Zeta potential measurement of calcium carbonate*”. Journal of Colloid and Interface Science, 261 (1) : 115-126.
- [MUR12] F. Mureed, R. Nadeem, A.Mehmood (2012). “*Biosorption of Zinc by Chemically Modified Biomass of Corncob (Zea mays L.)*”. Middle-East Journal of Scientific Research, 11 (9) : 1226-1231.
- [NEU56] W. F. Neuman, T. Y. Toribara, B. J. mulryan (1956). “*The Surface Chemistry of Bone. IX. Carbonate: Phosphate Exchange*”. Journal of the American Chemical Society, 78 (17) : 4263-4266.
- [NOR02] Norme Française CEN/TS 14429 (2002) - Caractérisation des déchets - Essais de comportement a la lixiviation - Influence du pH sur la lixiviation avec ajout initial d'acide/base.
- [NOR97] J. Nordin et al. (1997). “*Adsorption of o-Phthalate at the Water-Boehmite (γ -AlOOH) Interface: Evidence for Two Coordination Modes*”. Langmuir, 13 (15) : 4085-4093.
- [NOU92] A. Nounah, J. L. Lacout (1992). “*Localization of cadmium in cadmium-containing hydroxyl-and fluorapatites*”. Journal of Alloys and Compounds, 188 (19) : 141-146.
- [NRI73] J. O. Nriagu (1973). “*Lead orthophosphates-II. Stability of chlopyromophite at 25°C*”. Geochimica et Cosmochimica Acta, 37 (3) : 367-377.
- [NRI76] J. O. Nriagu (1976). “*Phosphate-clay mineral relations in soils and sediments*”. Canadian Journal of Earth Sciences, 73 : 717-736.
- [NZI10] A. Nzihou, P. Sharrock (2010). “*Role of Phosphate in the Remediation and Reuse of Heavy Metal Polluted Wastes and Sites*”. Waste and Biomass Valorization, 1 (1) : 163-174.
- [OGI87] A. Ogilvie et al. (1987). “*The biocompatibility of hydroxyapatite implanted in the human periodontium*”. Journal of Periodontal Research, 22 (4) : 270-283.
- [OKA81] M. Okazaki et al. (1981). “*Solubility Behavior of CO₃ Apatites in Relation to Crystallinity*”. Caries Research, 15 (6) : 477-483.

- [OSA91] A. Osaka et al. (1991). “*Calcium apatite prepared from calcium hydroxide and orthophosphoric acid*”. Journal of Materials: Materials in Medicine, 2 (1) : 51-55.
- [PAN03] R. N. Panda et al. (2003). “*FTIR, XRD, SEM and solid state NMR investigations of carbonate-containing hydroxyapatite nano-particles synthesized by hydroxide-gel technique*”. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64 (2) : 193-199.
- [PAR02] E. Park et al. (2002). “*Characterization of hydroxyapatite: Before and after plasma spraying*”. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 13 (2) : 211-218.
- [PAR08] P. Parhi et al. (2008). “*Room temperature metathetic synthesis and characterization of α -hopeite, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$* ”. Materials Research Bulletin, 43 (7) : 1836-1841.
- [PAY94] S. A. Payne et al. (1994). “*Ytterbium-doped apatite-structure crystals: A new class of laser materials*”. Journal of Applied Physics, 76 (1) : 497-503.
- [PEL04] M. Peld, K. Tonsuaadu, V. Bender (2004). “*Sorption and Desorption of Cd^{2+} and Zn^{2+} Ions in Apatite-Aqueous Systems*”. Journal of Solid State Chemistry, 179 (5) : 1581-1887.
- [PHA12a] D. PhamMinh, N. Lyczko, H. Sebei, A. Nzihou, P. Sharrock (2012). “*Synthesis of calcium hydroxyapatite from calcium carbonate and different orthophosphate sources: A comparative study*”. Materials Science and Engineering: B, 177 (13) : 1080-1089.
- [PHA12b] D. PhamMinh, H. Sebei, A. Nzihou, P. Sharrock (2012). “*Apatitic calcium phosphates: Synthesis, characterization and reactivity in the removal of lead(II) from aqueous solution*”. Chemical Engineering Journal, 198-199 : 180-190.
- [PHA13] D. Pham Minh et al. (2013). “*One-Step Synthesis of Calcium Hydroxyapatite from Calcium Carbonate and Orthophosphoric Acid under Moderate Conditions*”. Industrial & Engineering Chemistry Research, 52 (4) : 1349-1447.
- [PLU82] L. N. Plummer, E. Busenberg (1982). “*The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2 - H_2O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system $CaCO_3$ - CO_2 - H_2O* ”. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46 (6) : 1011-1040.
- [POM09] M. Pomiès, J. M. Choubert, M. Coquery (2009). “*Devenir des métaux au sein des stations d'épuration – Analyse d'une base de données spécifique*”. Cemagref, 27 p.
- [POS84] A. S. Posner, N. C. Blumenthal, F. Betts (1984). “*Chemistry and structure of precipitated hydroxyapatites*”. In Phosphate Minerals (eds. J. O. Nriagu et P. B. Moore), Springer-Verlag, 330-350.
- [QIN07] Q. Qin, J. Ma, K. Liu (2007). “*Adsorption of nitrobenzene from aqueous solution by MCM-41*”. Journal of Colloid and Interface Science, 315 (1) : 80-86.

- [QIU09] W. Qiu, Y. Zheng (2009). *“Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash”*. Chemical Engineering Journal, 145 (3) : 483-488.
- [RAI12a] M. Raii, F. J EscuderoSanz, A. Nzihou (2012). *“Rheological Behavior of Gypsum, Plaster, and Hydroxyapatite Gel blends”*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 51 (34) : 11163-11169.
- [RAI12b] M. Raii (2012). *“Formulation, caractérisation et mise en œuvre des barrières perméables réactives à base de phosphate de calcium, utilisation pour la fixation de polluants”*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse III.
- [RAM08] J. Ramaroson (2008). *“Calcination des Sédiments de Dragage Contaminés. Etudes des Propriétés Physico-chimiques”*. Thèse de doctorat, Université Lyon I.
- [REY09] C. Rey et al. (2009). *“Bone mineral: update on chemical composition and structure”*. Osteoporosis International, 20 (6) : 1013-1021.
- [RIB73] P. V. Riboud (1973). *“Composition et stabilité des phases à structure d’apatite dans le système CaO-P₂O₅-oxyde de fer-H₂O à haute température”*. Annales de chimie, 8 (6) : 381-390.
- [ROG10] G. Roger (2010). *“Structure et dynamique de substances humiques et polyélectrolytes modèles en solution”*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie.
- [ROO77] H. M. Rootare, R. G. Craig (1977). *“Vapor Phase Adsorption of Water on Hydroxyapatite”*. Journal of Dental Research, 56 (12) : 1437-1448.
- [RUT84] D. M. Ruthven (1984). *“Principles of adsorption and adsorption processes”*. New York : John Wiley & Sons, 433.
- [SAT89] N. Sato, T. Minami (1989). *“Influence of metal components in Hopeite films on IR and laser Raman spectra”*. Journal of Materials Science, 24 (9) : 3375-3379.
- [SEB12] H. Sebei, N. Lyczko, D. Pham Minh, A. Nzihou, P. Sharrock (2012). *“Valorization of carbonate waste as hydroxyapatite for heavy metals remediation”*. 4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorization, Porto, Portugal.
- [SEN11] T. K. Sen, D. Gomez (2011). *“Adsorption of zinc (Zn²⁺) from aqueous solution on natural bentonite”*. Desalination, 267 (2-3) : 286-294.
- [SHE07] R. R. Sheha (2007). *“Sorption behavior of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatites”*. Journal of Colloid and Interface Science, 310 (1) : 18-26.
- [SHI81] S. Shimabayashi, C. Tamura, M. Nakagaki (1981). *“Adsorption of Mono- and Divalent Metal Cations on Hydroxyapatite water”*. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 29 (8) : 2116-2122.

- [SHI98] M. Shirkhanzadeh (1998). "*Direct formation of nanophase hydroxyapatite on cathodically polarized electrodes*". Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 9 (2) : 67-72.
- [SHR01] D. F. Shriver, P. W. Atkins (2001). "*Chimie inorganique*". De Boeck Supérieur, 788.
- [SIL03] C. C. Silva et al. (2003). "*Structural properties of hydroxyapatite obtained by mechanosynthesis*". Solid state Science, 5 (4) : 553-558
- [SIN01] S. P. Singh, L.Q. Ma, W. G. Harris (2001). "*Heavy Metal Interactions with Phosphatic Clay: sorption and desorption*". Journal of Environmental Quality, 30 (6) : 1961-1968.
- [SKA07] K. Skartsila, N. Spanos (2007). "*Surface characterization of hydroxyapatite: Potentiometric titrations coupled with solubility measurements*". Journal of Colloid and Interface Science, 308 (2) : 405-412.
- [SMI00] I. D. Smiciklas et al. (2000). "*The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite*". Separation and Purification Technology, 18 (3) : 185-194.
- [SMI06] I. Smiciklas et al. (2006). "*Removal of Co^{2+} from aqueous solutions by hydroxyapatite*". Water Research, 40 (12) : 2267-2274.
- [SMI08] I. Smiciklas et al. (2008). "*Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite*". Journal of Hazardous Materials, 152 (2) : 876-884.
- [SMI74] A. N Smith, A. M. Posner, J. P. Quirk (1974). "*Incongruent dissolution and surface complexes of hydroxyapatite*". Journal of Colloid and Interface Science, 48 (3) : 442-449.
- [SOM67] P. Somasundaran, G. E. Agar (1967). "*The zero point of charge of calcite*". Journal of Colloid and Interface Science, 24 (4) : 433-440.
- [SOU00] S. Soulet (2000). "*Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique*". Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud.
- [STE90] C. I. Steefel, P. Van Cappellen (1990). "*A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: The role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening*". Geochimica et Cosmochimica Acta, 54 (10) : 2657-2677.
- [STO09] C. Stotzel et al. (2009). "*Ion adsorption behavior of hydroxyapatite with different crystallinities*". Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 74 (1) : 91-95.
- [TAD09] S. Tadier (2009). "*Etude des propriétés physico-chimiques et biologiques de ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium : apport du procédé de co-broyage*". Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.

- [TAK88] Y. Takeuchi, T. Suzuki, H. Arai (1988). "*A study of equilibrium and mass transfer in processes for removal of heavy-metal ions by hydroxyapatite*". Journal of Chemical Engineering of Japan, 21 (1) : 98-100.
- [TAK90] Y. Takeuchi, H. Arai (1990). "*Removal of Coexisting Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ Ions from Water by Addition of Hydroxyapatite Powder*". Journal of Chemical Engineering of Japan, 23 (1) : 75-80.
- [TAM06] T. Tamm, M. Peld (2006). "*Computational study of cation substitutions in apatites*". Journal of Solid State Chemistry, 179 (5) : 1581-1887.
- [TAN09] Y. Tang et al. "*Zinc incorporation into hydroxylapatite*". Biomaterials, 30 (15) : 2864-2872.
- [TRI10] C. Tribout (2010). "*Valorisation de sédiments traités en techniques routières : contribution à la mise en place d'un protocole d'acceptabilité*". Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- [VAN04] H. A. Van der Sloot, J. J. Dijkstra (2004). "*Development of horizontally standardized leaching tests for construction materials: a material base or release based approach?*". ECN-C--04-060.
- [VEG09] E. D. Vega, P. A. Colinas (2009). "*Adsorption of fumaric and maleic acids onto hydroxyapatite: a thermodynamic study*". The Journal of the Argentine Chemical Society, 97 (2) : 195-206.
- [VER06] C. Verwilghen (2006). "*Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères*". Thèse de doctorat, Université de Toulouse III.
- [VER07] C. Verwilghen, S. Rio, A. Nzihou, D. Gauthier, G. Flamant, P.J. Sharrock (2007). "*Preparation of high specific surface area hydroxyapatite for environmental applications*". Journal of Materials Science, 42 (15) : 6062-6066.
- [VER09] C. Verwilghen, M. Chkir, S. Rio, A. Nzihou, P. Sharrock, G. Depelsenaire (2009). "*Convenient conversion of calcium carbonate to hydroxyapatite at ambient pressure*". Materials Science and Engineering: C, 29 (3) : 771-773.
- [WAK78] N. Wakao, T. Funazkri (1978). "*Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: Correlation of Sherwood numbers*". Chemical Engineering Science, 33 (10) : 1375-1384.
- [WAN09] Y. J. Wang et al. (2009). "*Effects of low molecular-weight organic acids on Cu(II) adsorption onto hydroxyapatite nanoparticles*". Journal of Hazardous Materials, 162 (2-3) : 1135-1140.
- [WEB63] W. J. Weber, J. C. Morris (1963). "*Kinetics of adsorption on carbon from solution*". J. Sanit. Eng. Div. Am.Soc. Civ. Eng., 89 (17) : 31-60.

- [WEI02] W. Weiss, W. Ranke (2002). “*Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron-oxide layers*”. Progress in Surface Science, 70 (1-3) : 1-151.
- [WEI06] E. Weiss (2006). “*Etude cinétique de la dégradation électrochimique de composés organiques sur l’anode de diamante dope au bore : Application à la dépollution d’effluents aqueux*”. Thèse de doctorat, Université de Toulouse III.
- [WEI10] W. Wei et al. (2010). “*Removal of nitrobenzene from aqueous solution by adsorption on nanocrystalline hydroxyapatite*”. Desalination, 263 (1-3) : 89-96.
- [WEI11] W. Wei et al. (2011). “*Interaction between low molecular weight organic acids and hydroxyapatite with different degrees of crystallinity*”. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 392 (1) : 67-75.
- [WIL55] C.R. Wilke, P. Chang (1955). “*Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions*”. AIChE Journal, 1 (2) : 264-270.
- [WU91] L. Wu, W. Forsling, P. W. Schindler (1991). “*Surface Complexation of Calcium Minerals in Aqueous Solution*”. Journal of Colloid and interface Science, 147 (1) : 178-185.
- [XU94] Y. Xu, F. W. Schwartz, S. J. Traina (1994). “*Sorption of Zn²⁺ and Cd²⁺ on Hydroxyapatite Surfaces*”. Environmental Science & Technology, 28 (8) : 1472-1480.
- [ZAC91] J. M. Zachara, C. E. Cowan, C. T. Resch (1991). “*Sorption of divalent metals on calcite*”. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55 (6) : 1549-1562.
- [ZAC95] J. M. Zachara et al. (1995). “*Oxidation and adsorption of Co(II)EDTA²⁻ complexes in subsurface materials with iron and manganese oxide grain coatings*”. Geochimica e Cosmochimica Acta, 59 (21) : 4449-4463.
- [ZHA10] Z. Zhang et al. (2010). “*Immobilization of lead and cadmium from aqueous solution and contaminated sediment using nano-hydroxyapatite*”. Environmental Pollution, 158 (2) : 614-619.
- [ZOU06] A. Zoulalian (2006). “*Particules poreuses interactives – Interactions physiques d’adsorption*”. Techniques de l’ingénieur, réf. J1092.

Production Scientifique

Publications internationales

- ✓ Apatitic calcium phosphates : synthesis, characterization and reactivity in the removal of lead (II) from aqueous solution / PHAM MINH Doan; SEBEI Haroun; NZIHOU Ange; SHARROCK Patrick. Chemical Engineering Journal, 2012, vol. 198-199. - p.180-190.
- ✓ Synthesis of calcium hydroxyapatite from calcium carbonate and different orthophosphate sources : a comparative study / PHAM MINH Doan; LYCZKO Nathalie; SEBEI Haroun; NZIHOU Ange; SHARROCK Patrick. Materials Science and Engineering. B, Solid-State Materials, 2012, vol. 177, n° 13. - p.1080-1089.
- ✓ Treatment of municipal wastewater with calcium phosphates / LYCZKO Nathalie, SEBEI Haroun, NZIHOU Ange; SHARROCK Patrick. Environmental Engineering and Management Journal, Submission in progress.

Présentation à des congrès internationaux

- ✓ Valorization of carbonate waste as hydroxyapatite for heavy metals remediation / SEBEI Haroun; LYCZKO Nathalie; PHAM MINH Doan ; NZIHOU Ange; SHARROCK Patrick. 4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation, September 10-13, 2012 – Porto, Portugal, vol. 2. -p.623-630. ISBN 979-10-91526-00-5

Résumé : Les travaux présentés dans cette thèse portent sur l'étude de performance de matrices phosphocalciques pour une application de dépollution d'effluents liquides. L'objectif à terme est de valoriser des déchets industriels riches en carbonate de calcium en matériaux pour des applications environnementales. Les matrices phosphocalciques ont été préparées à partir de matières premières pures afin de mieux comprendre les processus d'interactions avec les polluants. Ces matrices ont ensuite été évaluées dans le traitement d'effluents liquides synthétiques contenant du zinc ou du catéchol comme substances modèles. La matrice phosphocalcique sous forme de poudre a démontrée une capacité de rétention de zinc élevée, de l'ordre de $140 \text{ mg}^{\text{Zn}}/\text{g}^{\text{Ca-HA}}$. Sous forme de gel fraîchement synthétisé, cette matrice a été trouvée près de deux fois plus active dans des conditions expérimentales similaires. L'étude environnementale sur ces matrices récupérées à l'issue de la sorption du zinc, a été envisagée via le test de capacité de neutralisation acido-basique (CNAB). Un traitement thermique à une température inférieure à 600°C est suffisant pour stabiliser le zinc et donc limiter sa disponibilité. A l'inverse de leurs performances dans la fixation des métaux, les matrices phosphocalciques ont montré des réactivités relativement faibles vis à vis du catéchol ($15 \text{ mg}^{\text{C}}/\text{g}^{\text{Ca-HA}}$). Le pH a été trouvé comme étant un paramètre déterminant pour la fixation du catéchol. La fixation, voire dégradation, du catéchol peut être favorable en présence d'ions calciques et zinciques au sein du milieu réactionnel. La capacité d'interaction peut augmenter selon la combinaison métal-ligand. Les possibilités de fixation des polluants organiques restent encore à approfondir compte tenu de leurs extrêmes diversités.

Mots clés : Matrice phosphocalcique, gel, valorisation, sorption, zinc, catéchol, traitement de l'eau, cinétique, mécanisme.

Abstract : This work investigates the efficiency of calcium phosphate matrices in the treatment of liquid effluents. It has ambition to valorize solid wastes rich in calcium carbonate for environmental purposes. Calcium phosphate matrices were synthesized from pure raw materials to better understand their interactions with pollutant molecules. These matrices were then evaluated in the treatment of liquid effluents containing zinc or catechol as model compounds. Calcium phosphate matrix in powder form presented a high retention capacity for zinc ($140 \text{ mg}^{\text{Zn}}/\text{g}^{\text{Ca-HA}}$). By using calcium phosphate gels freshly synthesized, the sorption capacity increased nearly twice. The acid-base neutralizing capacity (CNAB) was measured in order to evaluate the environmental impact of the matrices recovered after zinc sorption. A thermal treatment below 600°C allows the stabilization of zinc and thus limiting its availability. In contrast to their performances in metal retention, calcium phosphate matrices showed low reactivity for the removal of catechol ($15 \text{ mg}^{\text{C}}/\text{g}^{\text{Ca-HA}}$). The pH influenced strongly the sorption process. The presence of calcium or zinc ions in the reaction medium may be favourable for the retention and/or degradation of catechol. The affinity may increase according to the metal-ligand combination. It is also interesting to investigate the performance of calcium phosphate matrices for the treatment of other organic pollutants taking into account their large diversity.

Keywords : Phosphocalcic matrix, gel, valorization, sorption, zinc, catechol, water treatment, CNAB, kinetic, mechanism.